Zur Thermodynamik des Isopentans.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

von

Günther Vogel
aus Liegnitz.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Mit 6 Figuren im Text.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1910.

Dekan: Prof. Dr. L. Neumann.

Referent: Geh. Hofrat Prof. Dr. F. Himstedt.

Sonderabdruck
aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“
LXXIII. Bd. 4. Heft.

Zur Thermodynamik des Isopentans[1]).

Von

Günther Vogel.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 10.)

Inhalt:

I. Teil. (Einleitung). Zusammenhang der vorliegenden Arbeit mit der Zustandsgleichung von Reinganum. — II. Teil. Ergänzungen des vorhandenen experimentellen Materials. A) Literatur. B) Bestimmung der Verdampfungswärme. C) Bestimmung der spezifischen Wärme c_p des Dampfes. D) Bestimmung der spezifischen Wärme c_{fl} der Flüssigkeit. — III. Teil. Theoretische Behandlung der Energiegrössen des Isopentans. A) Literatur. B) Aufstellung einer Gleichung für $a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2$. C) Anwendungen dieser Gleichung. a) Auf den Ausdruck $\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2 = -\frac{\partial U}{\partial \varrho}$. b) Zur Berechnung von $\frac{\partial p}{\partial T}$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$. c) Auf die spezifische Wärme c_v. d) Auf die Verdampfungswärme. — IV. Teil. Aufstellung einer Zustandsgleichung und Prüfung derselben. V. Teil. Gültigkeit des Ausdrucks $a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2$ für andere Substanzen. Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit.

I. Teil (Einleitung).

Zusammenhang der vorliegenden Untersuchung mit der Zustandsgleichung von Reinganum.

Im Jahre 1898 hat M. Reinganum[2]) an den Daten des Isopentans eine Zustandsgleichung aufgestellt, deren theoretische Grundlage den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildet, und die wir im folgenden daher kurz wiedergeben wollen.

Die Clausiussche Gleichung für Massenpunkte in stationärer Bewegung, die sogenannte Virialgleichung, können wir sowohl auf die Atome wie auf die Moleküle einer Flüssigkeit anwenden. Im ersten Falle lautet sie:

$$\sum \frac{\mu}{2} w^2 = {}^3/_2 pv + {}^1/_2 \sum l.g(l). \qquad (1)$$

In dieser Gleichung steht auf der linken Seite, wenn μ die Masse und w die Geschwindigkeit der Atome bedeutet, die Summe der lebendigen Kräfte aller Atome; die rechte Seite setzt sich zusammen aus

[1]) Dissertation der Universität Freiburg i. B., 1910.

[2]) M. Reinganum, Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung. Dissertation Göttingen 1899.

dem Virial des äussern Druckes, wo p den Druck und v das Volumen der Flüssigkeit bedeutet, und dem Virial der Kräfte zwischen allen Atomen, mögen dieselben nun Bestandteile ein- und desselben Moleküles sein oder nicht. l ist der Abstand der Schwerpunkte der Atome, $g(l)$ die zwischen ihnen in Richtung der Verbindungslinie wirkende Kraft.

Die Virialgleichung für die Moleküle der Flüssigkeit können wir ganz analog schreiben:

$$\sum \frac{m c^2}{2} = {}^3/_2 p \,.\, v + {}^1/_2 \sum r \,.\, f(r) \,. \qquad (2)$$

Hier bedeutet m die Masse und c die Geschwindigkeit des Moleküles. Die linke Seite der Gleichung, die die Summe der lebendigen Kräfte darstellt, bezieht sich nur auf die lebendige Kraft der Schwerpunktsbewegung der Moleküle. Das Virial des äussern Druckes behält seine frühere Bedeutung, im zweiten Glied der rechten Seite dagegen, dem Virial der innern Kräfte, bedeutet r den Schwerpunktsabstand der Moleküle voneinander und $f(r)$ die in Richtung der Verbindungslinien der Schwerpunkte der Moleküle wirkenden Kräfte.

Die linken Seiten beider Gleichungen sind unabhängig vom Volumen, solange die Gesamtzahl der Freiheitsgrade des Systems sich durch isotherme Kompression des Ganzen nicht ändert. Eine solche Änderung — etwa Abnahme — der Zahl der Freiheitsgrade mit isothermer Kompression ist aber — wenn überhaupt[1]) — nur denkbar durch Eintritt tiefgehender Umsetzungen. Bei normalen Flüssigkeiten, d. h. solchen, bei denen der chemische Gleichgewichtszustand vom Volumen unabhängig ist, muss daher die linke Seite von Gleichung (1) und (2) unabhängig vom Volumen angenommen werden. Nach dem Obigen beeinflusst physikalische Polymerisation — wenn wir darunter eine losere gegenseitige Bindung von Molekülen verstehen — die Unabhängigkeit der lebendigen Kraft vom Volumen in Gleichung (1) nicht, und ebenfalls nicht in Gleichung (2). Dies geht daraus hervor, dass selbst bei loserer chemischer Verbindung, wie bei den dissociationsfähigen Molekülen des Chlors, Broms und Jods aus der Grösse der spezifischen Wärme des Gaszustandes folgt, die Zahl der Freiheitsgrade im Verhältnis zum einatomigen Zustand erhalten bleibt. Will man nun nicht gerade unter physikalischer Polymerisation die Verdichtungen um die einzelnen Moleküle infolge der Molekularanziehung verstehen, so liegt für normale Körper kein Grund vor, überhaupt Polymerisation anzu-

[1]) Die bisherige statistische Mechanik sieht solche Änderung der Zahl der Freiheitsgrade überhaupt nicht vor.

nehmen. Wir können also unbedenklich die in (1) und (2) auftretende lebendige Kraft unabhängig vom Volumen setzen[1]).

Wir zerlegen nun in (1) die lebendige Kraft in diejenige der Schwerpunkte der Moleküle und die relativ zu diesen Schwerpunkten; analog zerlegen wir das Virial der Kräfte in das Virial zwischen den Atomen verschiedener Moleküle und dasjenige, welches im Innern eines jeden Moleküles herrscht. Das erste ersetzen wir durch das Virial der Schwerpunkte der Moleküle. Dann sehen wir, dass Gleichung (2) bereits in (1) enthalten ist. Durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen voneinander gewinnen wir den Satz: Das Virial der Kräfte zwischen den Atomen ein- und desselben Moleküles ist ebenfalls unabhängig vom Volumen; damit ist auch die räumliche Ausdehnung und mittlere Konfiguration des Moleküles bei konstanter Temperatur vom Volumen unabhängig. Wir können daher auch Gleichung (2) so benutzen, als seien die Moleküle bei konstanter Temperatur unveränderliche Systeme, und demgemäss wird auch ihre molekulare Kraftfunktion $f(r)$ unabhängig vom Volumen[2]). Wir können uns daher auf Gleichung (2) beschränken. Die Grösse des Gliedes $\sum \frac{mc^2}{2}$ in Gleichung (2) ergibt sich nun in bekannter Weise unmittelbar aus dem verdünnten Gaszustand, da für denselben das Virial aller Kräfte zwischen den Molekülen $^1/_2 \Sigma r . f(r)$ neben den beiden andern Gliedern ver-verschwindet. Es wird dann:

$$\sum \frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{M},$$

wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und M das Molekulargewicht, ausgedrückt in Gramm, bedeutet.

Angesichts der Eigenschaften der verdünnten Gase, sowie der Kondensationserscheinungen und anderer Eigenschaften der dichtern Gase und endlich angesichts des Verhaltens der Flüssigkeiten ist es nun eine beinahe notwendige Vorstellung, dass die Moleküle in relativ grossen Entfernungen gar keine Kräfte ausser der Newtonschen Anziehung, in geringen Entfernungen im Mittel eine Anziehungskraft und in sehr kleinen Entfernungen (zum mindesten als Ausdruck der Raum-

[1]) In völlig strenger Weise hat dies Reinganum nachgewiesen in den beiden Arbeiten: „Über die molekulare Anziehung in schwach komprimierten Gasen, Arch. Néerlandaises, Jubelband für H. A. Lorentz, 574 (1900)“ und: „Zur Theorie der Zustandsgleichung schwach komprimierter Gase, Ann. d. Physik [4] **6**, 533 (1901).

[2]) Damit wird natürlich nicht ausgeschlossen, dass in gewissen Fällen die Molekülsysteme zusammentreten können.

erfüllung) eine Abstossungskraft aufeinander ausüben. Demgemäss können wir das Virial der innern Kräfte in zwei Teile zerlegen, nämlich in ein Virial der Anziehungskräfte für grössere Entfernungen r und in eins für Abstossungskräfte für kleinere r. Streng genommen bleibt auch bei grossen Entfernungen noch die Gravitationskraft zwischen den Molekülen übrig; wir brauchen aber das Anziehungsgesetz nicht so zu wählen, dass es für grössere Entfernungen in das Gravitationsgesetz übergeht. Denn die aus letzterem folgenden Kräfte sind viel zu klein, um die Molekularwirkung zu erklären. Vielmehr ist für letztere von Reinganum eine wahrscheinlichere Erklärung in der Wirkung von Bipolen gefunden.

Wir erhalten also, indem wir mit $f_1(r)$ die Anziehungskräfte und mit $f_2(r)$ die Abstossungskräfte bezeichnen:

$$^3/_2 \frac{RT}{M} = {}^3/_2 pv + {}^1/_2 \sum r f_1(r) + {}^1/_2 \sum r f_2(r). \qquad (3)$$

Bis hierhin stimmt die Grundlage mit derjenigen von van der Waals überein. Im folgenden betrachten wir zunächst den Weg, den van der Waals eingeschlagen hat, sodann den von Reinganum betretenen.

Über das Virial der Anziehungs- und Abstossungkräfte hat van der Waals folgende einfache Annahmen gemacht: Die Anziehung der Moleküle soll so langsam mit der Entfernung abnehmen, dass ein Molekül im Innern einer Flüssigkeit keine Kraft nach irgend einer Richtung erfährt, da die von den umgebenden Molekülen auf dasselbe ausgeübten „Waalsschen Kohäsionskräfte“ infolge ihrer gleichmässigen Wirkung nach allen Richtungen sich gegenseitig aufheben. Nur bei den Molekülen in der Begrenzung der Flüssigkeit, d. h. bei denen, deren molekulare Wirkungssphäre über die Grenzen der Flüssigkeit hinausragt, treten Anziehungskräfte auf, deren Resultierende als ein nach innen gerichteter Zug wirkt. Das Virial der Anziehungskräfte erhält daher genau wie das des äussern Druckes die Form $^3/_2 P_i . v$, wenn mit P_i der nach innen wirkende Zug pro Flächeneinheit bezeichnet wird. Es ist leicht zu sehen, das dieses Virial bei konstantem Volumen unabhängig von der Temperatur sein muss, sofern man die Anziehungskräfte der Moleküle als nicht mit der Temperatur veränderlich betrachtet. Dagegen folgt aus der Annahme von van der Waals für die Volumenabhängigkeit des innern Druckes als strenges Gesetz $\frac{a}{v^2}$, wo a eine die Flüssigkeit charakterisierende Konstante darstellt.

Über die bei geringen Entfernungen wirkenden Abstossungskräfte macht van der Waals die der Annahme bei Anziehungskräften ent-

gegengesetzte Voraussetzung, dass sie nämlich äusserst rasch mit gering werdender Entfernung zunehmen, und zwar so rasch, dass man die Moleküle in ihrer Abstossungswirkung als undeformierbare elastische Kugeln betrachten kann. Vermöge der Hypothese über die Anziehungskräfte bewegen sich nun diese Kugeln im Innern der Flüssigkeit so, als wirkten überhaupt keine Anziehungskräfte auf dieselben. Die Stosszahl wächst daher bei konstantem Volumen proportional der molekularen Geschwindigkeit, d. h. proportional $\sqrt{T}$, während das Virial der Abstossungskräfte proportional T zunimmt. Dieses Virial wird dann gleich $-\frac{3}{2}\frac{RT}{M}\frac{b}{v-b}$, wobei b das vierfache wirkliche Volumen der Moleküle bedeutet. Aber b ist schon bei van der Waals nur für grosse Volumina konstant, für kleiner werdende Volumina dagegen eine abnehmende Funktion des Volumens. Durch Einsetzen der genannten Grössen in Gleichung (3) erhält man nach van der Waals (als erste Annäherung):

$$\frac{3}{2}\frac{RT}{M} = \frac{3}{2}pv + \frac{3}{2}\frac{a}{v^2}\cdot v - \frac{3}{2}\frac{RT}{M}\cdot\frac{b}{v-b}, \tag{4}$$

oder:

$$\frac{RT}{M(v-b)} = p + \frac{a}{v^2}, \tag{4a}$$

während, wenn man b genauer als Volumfunktion behandelt, zu schreiben ist[1]):

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{Mv}\left(1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2} + 0{\cdot}2869\frac{b^3}{v^3} + \cdots\right). \tag{5}$$

Hierin sind die Zahlenwerte der höhern Glieder schon eingetragen, soweit sie bisher schon theoretisch ermittelt sind.

Wenden wir uns nun zu den Einwänden, die man gegen die Grundlagen der Theorie von van der Waals machen kann und damit auch zu der Theorie von Reinganum.

Lassen wir die Attraktionskräfte auch noch so langsam mit der Entfernung abnehmen — sagen wir z. B., dass sie bis zu einer Entfernung gleich dem zwanzigfachen Molekulardurchmesser durchaus konstant bleiben und dann erst abnehmen sollen —, so lässt sich doch immer eine Verdünnung des Gases denken, bei der die Annahme, dass sich die Kräfte auf ein Molekül im Innern eines Gases gegenseitig aufheben, nicht mehr gilt. Ein Molekül eines so schwach komprimierten Gases wird vielmehr bald keine, bald aber eine sehr erhebliche Kraft von andern sich nähernden Molekülen erfahren. Wir müssen daher annehmen, dass das Virial der Anziehungskräfte im Innern der Flüssig-

[1]) L. Boltzmann, On the characteristic equation of van der Waals; Amsterdamer Akademie der Wissenschaften, April 1899.

keit sich nicht ganz weghebt und nur zum Teil durch den in der Grenzfläche wirkenden innern Zug ersetzt werden kann, dass vielmehr im Innern der Flüssigkeit ein grosser Teil des Virials der Anziehungskräfte zustande kommt. Dieser Teil kann aber nicht unabhängig von der Temperatur sein, da die Grösse der gegenseitigen Ablenkungen der Moleküle und daher die Dichteverteilung im Innern von ihrer mittlern Geschwindigkeit abhängt. Mit wachsender Molekulargeschwindigkeit bewegen sich nun die Moleküle immer mehr so, als seien keine Ablenkungen durch die Anziehungskräfte vorhanden. Mit steigender Temperatur nähert sich daher die Verteilung im Innern und daher auch das Virial der Anziehungskräfte dem Wert, der bei gegenseitiger Kompensation der Kräfte im Innern gelten würde. Auch bei Verdichtung des Gases muss sich das Virial der Anziehungskräfte der durch die van der Waalssche Theorie gegebenen Form nähern, da durch dieselbe eine erhöhte Kompensation der Kräfte im Innern stattfindet. Bei dem oben angeführten Beispiel über das molekulare Anziehungsgesetz könnte man wohl annehmen, dass bei Flüssigkeitsdichten die Kompensation im Innern vollständig ist und daher der Ausdruck für den Waalsschen Kohäsionsdruck streng gilt. Aber es ist ganz unwahrscheinlich, dass die Molekularkräfte so langsam mit der Entfernung abnehmen. Das van der Waalssche Gesetz charakterisiert im besten Falle einen Grenzzustand, dem sich eine Flüssigkeit mit wachsender Dichte wie wachsender Temperatur nähert, den sie aber niemals vollkommen erreicht. Somit gilt für das zweite Glied der rechten Seite in (4) nicht der einfache Ausdruck $^3/_2 \frac{a}{v^2} . v$, wo a eine Konstante darstellt, sondern ein viel komplizierterer Ausdruck. Wollen wir die Form des van der Waalsschen Ausdruckes beibehalten, so müssen wir a als eine Volumen- und Temperaturfunktion auffassen, die mit wachsender Dichte und wachsender Temperatur abnimmt, dagegen für sehr grosse Volumina, für sehr hohe Temperaturen und sehr kleine Volumina zu Konstanten verschiedener Grösse konvergiert. Die Temperaturabnahme muss für die grössten Volumina am grössten sein, da nach obigem die Volumenabhängigkeit mit steigender Temperatur immer mehr verschwinden soll. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich für grosse Volumina für beliebige Anziehungsgesetze theoretisch ermitteln[1]). Es sei erwähnt, dass jedoch in der rein theoretischen Behandlung der fortschreitenden Kompensation der Kräfte mit wachsender Verdichtung ein Problem von ausserordentlicher Schwierigkeit vorliegt, dessen Lösung natur-

[1]) M. Reinganum, Ann. d. Physik [4] **6**, 533 (1901).

gemäss auch von der Art der Wirkungskräfte abhängt. Auf welche Weise Reinganum dies von ihm aufgestellte Problem empirisch gelöst hat, werden wir sogleich betrachten, nachdem wir noch das Virial der Abstossungskräfte näher geprüft haben.

Zunächst ist zu untersuchen, ob wir die Vorstellung von van der Waals, das Virial der Abstossungkräfte wie den Stoss glatter elastischer Kugeln zu behandeln, beibehalten können. Bekanntlich hat Maxwell, um den Temperaturkoeffizienten der Reibung zu erklären, Abstossungskräfte umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung eingeführt. Diese Hypothese gibt aber für die schwer kondensierbaren Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff usw. wieder zu grosse Temperaturkoeffizienten, und Sutherland wie Reinganum haben gezeigt, dass man für dieses Phänomen mit momentanen elastischen Stosswirkungen auskommt, sofern man nur die Anziehungswirkungen vor den Stössen auch noch berücksichtigt. Ebenso sprechen die neuern Beobachtungen und Berechnungen von K. Rappenecker[1]) dafür, dass man den Molekülen für die Berechnung der Gastheorie ein wirkliches, mit der Temperatur nur wenig veränderliches Volumen zuschreiben darf, mit andern Worten, dass es gerechtfertigt ist, die Undurchdringungsfähigkeit der Moleküle durch den Stoss elastischer Kugeln zu ersetzen.

Aus diesen Gründen behält Reinganum die elastischen Stösse der van der Waalsschen Theorie bei, kommt aber für das Virial der Abstossungskräfte zu einem andern Resultat. Nach der van der Waalsschen Theorie bleibt ja die Stosszahl im Innern des Gases proportional $\sqrt{T}$, da alle Anziehungskräfte der elastischen Kugeln sich gegenseitig aufheben. Heben sich aber die Anziehungskräfte im Innern nicht auf, so wird die Stosszahl vermöge der Anziehungskräfte vermehrt, und das Virial der Stösse in gleichem Verhältnis vergrössert, da ja nach den Regeln der statistischen Mechanik die mittlere Wirkung jedes Stosses dieselbe bleibt. Ist die Temperatur sehr hoch, so fallen die gegenseitigen Ablenkungen fort, und wir erhalten wieder das Resultat der Kugeln ohne Anziehungskräfte. Ebenso muss sich mit wachsender Dichte ein Teil der Anziehungen im Innern kompensieren, so dass wir dann eine Annäherung an die Bedingungen der van der Waalsschen Theorie erhalten. Wir kommen also zu dem Schluss: Das vierte Glied der Gleichung (3), das Virial der Abstossungskräfte, ist nicht unabhängig vom dritten Glied (dem Virial der Anziehungs-

[1]) K. Rappenecker, Über die Reibungskoeffizienten von Dämpfen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Dissertation, Freiburg i. B. 1909. — Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 695 (1910).

kräfte), und eine völlig getrennte Behandlung beider Glieder ist nicht möglich. Eine streng theoretische Aufstellung der Zustandsgleichung hat bisher nur bei verhältnismässig verdünnten Gasen Erfolg gehabt, für welche Kompensationen der Kräfte im Innern noch nicht in Betracht kommen[1]); für alle grössern Dichten ist man auf einen mehr empirischen Weg angewiesen. Dieser Weg, den Reinganum in seiner „Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung" beschritten hat, soll nunmehr erörtert werden.

Die potentielle Energie eines Punktsystemes auf sich selbst, zu denen wir nach dem Vorhergehenden auch die Molekularsysteme rechnen können, ist gegeben durch:

$$-\tfrac{1}{2}\,\Sigma\varphi(r), \tag{6}$$

wo $\varphi(r)$ die Potentialfunktion bedeutet, oder wenn wir wieder in das Potential der Anziehungs- und Abstossungskräfte zerlegen, durch:

$$-\tfrac{1}{2}\,[\Sigma\varphi_1(r)+\Sigma\varphi_2(r)]. \tag{6a}$$

Der negative Differentialquotient von $\varphi(r)$ nach r gibt $f(r)$. Die potentielle Energie der elastischen momentanen Abstossungskräfte ist Null, da diese Summe nur für einen unendlich kleinen Bereich von r, nämlich für die dem Molekulardurchmesser unendlich nahe Umgebung zu bilden ist. Dieses Glied ist daher gegen das Potential der Anziehungskräfte, welches Summierungen über endliche Volumina enthält, zu vernachlässigen. (In der kinetischen Theorie wird ja schon längst für die Berechnung angenommen, dass elastische Stösse keine Änderung der potentiellen Energie verursachen. Sollte aber doch die Abstossungskraft über endliche Volumina verteilt sein, so begehen wir einen kleinen Fehler, der nur unter Umständen, nämlich bei sehr kleinen molekularen Anziehungskräften und gleichzeitig sehr starken Kompressionen, wie das für Wasserstoff bei den höchsten von Amagat verwendeten Drucken der Fall ist, wesentlich werden kann. Im allgemeinen werden wir jedoch bei der Aufstellung des Potentials nur die Anziehungskräfte zu berücksichtigen brauchen, können also $\Sigma\varphi_2(r)$ vernachlässigen.) Bezeichnen wir mit $U_{v,T}$ die potentielle Energie bei bestimmtem Volumen und bestimmter Temperatur, dann erhalten wir aus (6a) für konstante Temperatur:

$$U_{\infty,T} - U_{v,T} = -\tfrac{1}{2}\,\Sigma\varphi_1(r). \tag{7}$$

Links steht der Unterschied der potentiellen Energie bei unendlich grossem Volumen und dem Volumen v des Gases oder der Flüssigkeit. Die Gleichung bezieht sich nur auf konstante Temperatur, da ja $\varphi_1(r)$ auch infolge der Veränderlichkeit der Dichteverteilung im Innern von

[1]) Loc. cit., S. 4.

der Temperatur abhängt. Da nun, wie am Anfange dargelegt ist, die kinetische Energie unabhängig vom Volumen ist, so bedeutet die linke Seite auch die Differenz der Gesamtenergie der Flüssigkeit zwischen unendlich grossem und dem betrachteten endlichen Volumen v, eine Grösse, die wir als totale innere Ausdehnungswärme bezeichnen wollen. Sehen wir, wie wir diese Grösse, die wir kalorisch messen oder thermodynamisch berechnen können, in Beziehung zum Virial der Anziehungskräfte bringen können.

Stellen wir uns zunächst auf den Standpunkt der Kompensation der Kräfte im Innern, so gibt van der Waals in seiner „Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ 2. Aufl. S. 29ff. eine Berechnung der potentiellen Energie der Flüssigkeit[1]), also auch der totalen innern Ausdehnungswärme. Er erhält für diesen Fall das einfache Resultat:

$$-\tfrac{1}{2}\sum\varphi_1(r) = U_{\infty,\,T} - U_{v,\,T} = \tfrac{2}{3}\cdot\tfrac{1}{2}\sum r\cdot f_1(r) = P_i\cdot v = \frac{a}{v}, \quad (8)$$

oder die negative totale Ausdehnungswärme ist gleich $\tfrac{2}{3}$mal dem Virial der Anziehungskräfte. Somit haben wir in der Ausdehnungswärme ein Mittel, um — bei Kompensation der Kräfte im Innern — das Virial der Anziehungskräfte für sich allein zu bestimmen und durch Einsetzen in (4) das Virial der elastischen Kräfte zu erhalten. Da nach van der Waals:

$$P_i\cdot v = \frac{a}{v}$$

wird, so folgt aus seiner Betrachtung:

$$U_{\infty,\,T} - U_{v,\,T} = \frac{a}{v}, \quad (9)$$

was auch die thermodynamische Rechnung mit Hilfe der Zustandsgleichung bestätigt. Denn für $p = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{a}{v^2}$ geht das Integral $\int\left(T\dfrac{dp}{dT} - p\right)dv$ über in $U_{\infty,\,T} - U_{v,\,T} = \dfrac{a}{v}$. Zweifellos gibt nun diese Methode auch dann wenigstens annäherungsweise das Virial der innern Kräfte, wenn die Kompensation der Waalsschen Kohäsionskräfte eine nur teilweise ist. In gewissen Fällen gibt aber die Beziehung (9) stets den wahren Wert des Potentials, ganz unabhängig davon, ob die Kräfte im Innern sich aufheben oder nicht, nämlich dann, wenn das Anziehungsgesetz der Moleküle so beschaffen ist, dass die Beziehung (8) nicht nur für die Summe, sondern auch für jedes einzelne Molekül ohne Rücksicht auf die Grösse von r erfüllt ist, d. h. wenn allgemein:

[1]) Van der Waals, Continuität 2. Aufl., Leipzig 1899, S. 29—34.

$$-\varphi_1(r) = \frac{\partial f_1(r)}{\partial r} = {}^1/_3 r \cdot f_1(r)$$

oder:

$$f_1(r) = -\frac{k}{r^4} \tag{10}$$

ist, wenn k eine willkürliche Konstante bedeutet[1]). Ziehen sich also die Moleküle umgekehrt mit der vierten Potenz der Entfernung an, so ist ohne weiteres — auch ohne völlige Kompensation der Kräfte im Innern — das Virial der Kräfte durch ${}^3/_2$mal der totalen innern Ausdehnungswärme gegeben. Dieses Gesetz, das von einigen Autoren angenommen wurde[2]), hat aber seine Schwierigkeiten; es bildet nämlich das Grenzgesetz, für das noch gerade die potentielle Energie eines Grammes der Flüssigkeit von der Gesamtmenge abhängt, was für endliche Flüssigkeitsmengen nicht der Fall sein darf.

Ein anderes Kraftgesetz, das unser gewünschtes Resultat genau wiedergibt, erhalten wir auf Grund folgender Vorstellung der Molekularkräfte.

Wir nehmen an, auf jedem Moleküle befinde sich eine endliche Anzahl positiver und negativer Ladungen, die an feste Punkte gebunden sind; diese stellen dann eine Möglichkeit zur Erklärung der Molekularkräfte dar[3]). Das auf die Schwerpunkte bezogene Wirkungsgesetz ist zwar sehr kompliziert, aber das Verhältnis von innerer totaler Ausdehnungswärme zu Virial der Kräfte bleibt genau ${}^2/_3$[4]).

Die von Reinganum aufgestellte und als solche auch ausdrücklich hervorgehobene Hypothese, auch für Nichtkompensation der Kräfte im Innern der Flüssigkeit, das Verhältnis von Potential zu Virial genau zu 2 : 3 anzunehmen, wird durch diese später von ihm gefundene Auffassung sehr gestützt. Damit gewinnen wir aber für die Zustandsgleichung folgende Form:

$$p + \frac{U_{\infty,(T)} - U_{v,(T)}}{v} = \frac{RT}{v} + {}^1/_3 \sum r f_2(r). \tag{11}$$

Da links empirisch bestimmbare Grössen stehen (Druck, Volumen und

[1]) M. Reinganum, Arch. Néerl., loc. cit.

[2]) Vgl. z. B. Sutherland, Phil. Mag. [5] **35**, 211 und **36**, 150 (1893); ferner Goebel, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 471; **49**, 129 (1904). Ausführlichere Betrachtungen über diese Arbeiten finden sich bei Kuenen, Die Zustandsgleichung, Braunschweig 1907, S. 185 ff.

[3]) M. Reinganum, Über die Theorie der Zustandsgleichung und der innern Reibung der Gase. Physikalische Zeitschrift **2**, 241.

[4]) J. D. van der Waals jr., Over dewet der moleculaire attractie bij electrische duppelpunten. Kon. Akad. Astemdam 1908. Vgl. besonders die „Nachschrift" vom November 1908.

totale innere Ausdehnungswärme), lässt sich auch das Virial der elastischen Kräfte rechts als Funktion von Volumen und Temperatur empirisch berechnen. Daran nun, ob die Volumen- und Temperaturabhängigkeit der beiden Kraftviriale qualitativ mit den Forderungen übereinstimmt, die wir infolge der Nichtkompensation der Kräfte an diese Grösse stellen mussten, lässt sich dann wieder sehen, ob die Grundlage der ganzen Theorie gerechtfertigt ist oder nicht.

Für das zweite Glied der linken Seite fand Reinganum an Isopentan den Ausdruck:

$$\frac{a}{v^2} \cdot e^{\frac{k_1\left[(v-2\beta)^3+12\cdot 2\frac{\beta^4}{v}\right]}{Tv^3}}, \qquad (12)$$

der in der Tat wenigstens bis zu einer gewissen Dichte den oben gestellten Anforderungen ganz entspricht. Für sehr hohe Temperaturen wird nämlich derselbe für alle Volumina gleich $\frac{a}{v^2}$, (wo a eine Konstante ist). Für tiefere Temperaturen und sehr grosse Volumina geht der Ausdruck über in $\frac{a}{v^2} e^{\frac{k_1}{T}}$, ist also grösser als bei sehr hoher Temperatur und nimmt mit wachsender Temperatur ab. Mit wachsender Dichte endlich nimmt der Exponent wegen des ersten Gliedes im Zähler zunächst ab, und zwar, im Einklang mit der Theorie, bis über die kritische Dichte. Dann nimmt er jedoch, was von der Theorie nicht vorausgesehen wird, wegen des zweiten Gliedes in der eckigen Klammer wieder zu, während das erste unwesentlich wird. Nun dient das zweite Glied von (12) ja hauptsächlich zur Darstellung des Energieinhaltes längs der Sättigungskurve der Flüssigkeit, für die sich aber Volumen und Temperatur gleichzeitig ändert, also eine eindeutige Bestimmung des Volumen- und Temperatureinflusses nicht ausführbar war. Wir werden sehen, dass die beträchtliche Zunahme des Zählers von (12) bei sehr grosser Dichte einer Unvollkommenheit der Formel (12) entspringt und in Wirklichkeit die Forderung der Reinganumschen Theorie, dass nämlich der Zähler mit wachsender Dichte stets abnimmt, viel besser erfüllt ist, als aus seinem empirischen Ausdruck hervorgeht. Trotzdem werden, wie Reinganum S. 107 bis 109 zeigt, die innern Verdampfungswärmen verschiedener Flüssigkeiten und ihre Änderung mit der Temperatur durch Formel (12) vorzüglich wiedergegeben, so dass dieselbe als empirische Formel für die innere Verdampfungswärme doch gut zu benutzen ist. Durch Einsetzen von (12) in (11) erhält man nun prinzipiell die Möglichkeit, das Virial der Abstossungskräfte für eine Reihe von Temperaturen und

Volumina zu finden, und Reinganum findet als besten empirischen Ausdruck desselben:

$$^1/_2 \sum r f_2(r) = {}^3/_2 \frac{RT}{M}\left[\frac{v^4}{\left\{v-\beta e^{\frac{k_2\left[(v-2\beta)^3+3{\cdot}34\cdot\frac{\beta^4}{v}\right]}{v^3 T}}\right\}^4}-1\right]. \quad (13)$$

Auch dieser Ausdruck erfüllt, wie man leicht sieht, mindestens qualitativ die Bedingungen, die man an denselben auf Grund der Theorie stellen muss. Für sehr hohe Temperaturen ist er nämlich proportional der absoluten Temperatur, da die Exponentialgrösse im Nenner 1 wird. In diesem Falle geht daher die Klammer, wenn wir $4\beta = b$ setzen, über in:

$$\frac{v^4}{(v-\beta)^4}-1 = \frac{b}{v}+\frac{5}{8}\cdot\frac{b^2}{v^2}+0{\cdot}3125\cdot\frac{b^3}{v^3}+\frac{35}{256}\cdot\frac{b^4}{v^4}+\cdots, \quad (14)$$

eine Gleichung, die bis zu Gliedern zweiter Ordnung mit dem auf S. 7 gegebenen Ausdruck genau und bis zu Gliedern dritter Ordnung noch angenähert übereinstimmt. [Die durch die linke Seite von (14) gegebene Zusammenfassung stammt von G. Jäger[1]) und besagt: das Virial der Stosskräfte (und der Druck) wird unendlich, wenn das Volumen gleich dem wahren Volumen der Moleküle wird, was offenbar zu einem zu kleinen Grenzvolumen führt. Nähere Betrachtung darüber siehe bei Reinganum, Dissertation loc. cit. S. 57.]

Gleichung (13) gibt entsprechend der Nichtkompensation der Kräfte für jede Temperatur, solange sie endlich bleibt, ein grösseres Stossvirial als (14). Für sehr grosse Volumina ergibt sich bei Reihenentwicklung $b \cdot e^{\frac{k_2}{T}}$, ein Resultat, das streng theoretisch hergeleitet werden kann[2]). Schwierigkeiten bei der rein theoretischen Behandlung treten erst dann auf, wenn einerseits in (14) schon Glieder höherer Ordnung in Frage kommen, anderseits durch die Verdichtung die Kompensation der Kräfte im Innern immer mehr eintritt. Dieser Einfluss der Kompensation zeigt sich empirisch in (13) durch den Faktor von $\frac{k_2}{T}$. Es nimmt nämlich $\frac{\left[(v-2\beta)^3+\frac{3{\cdot}34\beta^4}{v}\right]}{v^3}$ bis in die Nähe des kritischen Volumens ab, wie es theoretisch der Fall sein soll. Dann aber macht sich wieder

[1]) G. Jäger, Wien. Ber. **105, 15** (1896). Über eine andere Form der Volumfunktion vgl. z. B. Boltzmann und Mache, Annalen der Physik und Chemie [3] **68,** 350 und 351 (1899).

[2]) Loc. cit. S. 4 und 5.

ein zunehmender Einfluss durch das zweite Glied des Zählers geltend, das ein Hilfsglied darstellt und von der Theorie nicht vorausgesehen wird. Dieses zweite Glied dürfte in diesem Fall in folgendem Umstand seinen Grund haben. Es wird in (14) der Druck, wie schon erwähnt, erst bei einem zu kleinen Volumen unendlich gross; denn er müsste bei dem Volumen unendlich gross werden, bei dem die Moleküle am dichtesten lagern, und dieses Volumen ist bei Kugeln um das 1·35fache grösser als das Volumen β. Dieser Umstand macht sich nun bei der empirischen Auswertung des Stossvirials so geltend, dass β bei kleinem Volumen wieder zunimmt, ein Einfluss, der in (13) der Einfachheit halber in das Exponentialglied verlegt wurde. Diese reine Volumkorrektion enthält T als Divisor, was nicht der Fall sein sollte. Daher sind auch hier in Analogie zum Virial der innern Kräfte die Forderungen der Reinganumschen Theorie in Wirklichkeit vollkommner erfüllt als es Formel (13) aussagt. Setzen wir die Gleichungen (12) und (13) in die Virialgleichung (11) ein, so erhalten wir die Zustandsgleichung in der Form von Reinganum:

$$\left\{p + \frac{a.e^{-\frac{k_1\left[(v-2\beta)^3 + 12{\cdot}2\frac{\beta^4}{v}\right]}{Tv^3}}}{v^2}\right\} \cdot \left\{v - \beta.e^{-\frac{k_2\left[(v-2\beta)^3 + \frac{3{\cdot}34\beta^4}{v}\right]}{T.v^3}}\right\}^4 = \frac{RT}{M}. \quad (15)$$

Hier sind absichtlich die Konstanten k_1 und k_2 noch nicht durch die Reinganumschen Ausdrücke $\frac{0{\cdot}0345\,a\,M}{\beta\,.\,R}$ und $\frac{0{\cdot}0726\,.\,a\,.\,M}{\beta\,.\,R}$ ersetzt, um frei zu lassen, dass mit der obigen Zustandsgleichung die Gültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Zustände noch nicht notwendig verknüpft ist[1]). Diese Gleichung von Reinganum stellt nun das Verhalten einer Substanz gegenüber Druck-, Volumen- und Temperaturänderungen weit besser dar als andere bekannte Zustandsgleichungen. Namentlich werden die Feinheiten im Verhalten von $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$ durch dieselbe und damit auch der Gang der spezifischen Wärme mit dem Volumen qualitativ richtig wiedergegeben, was keine andere Zustandsgleichung leistet. Anderseits haben wir aber gesehen, dass dem Ausdruck von Reinganum noch gewisse Unvollkommenheiten anhaften. Man kann nun auf folgende Weise weiter vordringen.

Man kann:

1. die beiden Ausdrücke für das Potential der Anziehungskräfte

[1]) Vgl. darüber W. Nernst, Göttinger Nachrichten 1906.

und das Virial der Stosskräfte noch besser rein empirisch mit der Erfahrung in Übereinstimmung zu bringen suchen und dabei auch versuchen, sie möglichst zu vereinfachen;

2. kann man nach Möglichkeit ganz ohne Hypothesen, auch ohne bestimmte Annahmen über das Verhältnis von Virial zu Potential der Anziehungskräfte, vorgehen. Man kann dann nachträglich prüfen, ob die so erhaltenen Resultate mit den Grundzügen der oben skizzierten Theorie vereinbar sind. Da dieser Weg unabhängig von jeder Theorie ist, trägt er auch am meisten zur Klärung des bisherigen experimentellen Materials bei und kann daher als Vorarbeit für die Aufnahme des ersten Weges dienen.

Von jenen beiden Möglichkeiten, die Theorie der Zustandsgleichung weiter auszubauen, ist daher in dieser Arbeit nach der zweiten verfahren worden. Die empirischen Funktionen, zu denen wir kommen, sind rein nach thermodynamischen Gesichtspunkten gewählt, ohne Rücksicht auf Formen, welche die kinetische Theorie nahelegt. Die Formeln sind zum Teil etwas kompliziert, bleiben aber bei thermodynamischen Anwendungen übersichtlich, was ja durch ihren Aufbau nach thermodynamischen Prinzipien sich erklärt.

Bevor wir zu unserem eigentlichen Gegenstand übergehen, knüpfen wir der Vollständigkeit halber noch folgende Bemerkung an die Reinganumsche Zustandsgleichung an. Wir können dieselbe [vgl. (10) und (11)] schreiben:

$$p + \frac{\int_v^\infty \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv}{v} = RT.F(v,T).$$

wobei wir mit $F(v,T)$ die Funktion bezeichnen, die für sehr grosse Volumina in $\frac{1}{v}$ übergeht. Bilden wir nun etwa die innere Ausdehnungswärme von v bis ∞, so ist dieselbe einerseits durch den Zähler des Bruchs auf der linken Seite gegeben; wenn wir also die dort stehende empirische Funktion wirklich einsetzen, drückt sie sich durch einen verhältnismässig einfachen Ausdruck aus. Kümmern wir uns aber nicht um die physikalische Bedeutung des zweiten Gliedes der linken Seite, so haben wir, nachdem wir uns die algebraische Funktion eingesetzt denken, mit der ganzen Gleichung $\int_v^\infty \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv$ zu bilden. Wir erhalten dann

für dieselbe Grösse einen kompliziertern Ausdruck als vorher, der nur dann gleich dem nach der ersten Weise erhaltenen ist, wenn sich gewisse Glieder forthehen, d. h. wenn gewisse Bedingungen zwischen der Temperaturabhängigkeit des innern Drucks und des Stossvirials erfüllt sind. Diese Bedingungen müssen aber ganz unabhängig von irgend einer physikalischen Bedeutung des Gliedes des innern Drucks innerhalb der Fehlergrenzen der ganzen Darstellung ohne weiteres erfüllt sein, wenn man dafür Sorge getragen hat, dass $F(v, T)$ so gewählt ist, dass der Druck-, Volumen- und Temperaturzusammenhang richtig wiedergegeben wird. Nach diesem Grundsatz sind aber die Funktionen der Reinganumschen Gleichung gewählt. Dass jedoch die besagten Glieder in algebraisch durchaus glatter Weise sich wegheben sollen, ist eine Forderung, die nur entweder bei ganz rein thermodynamischem oder ganz rein theoretischem Aufbau der Funktionen erfüllbar ist, und bildet keinesfalls einen prinzipiellen Einwand gegen die Gleichung von Reinganum.

II. Teil.

Ergänzungen des vorhandenen experimentellen Materials.

A. Literatur.

An experimentellen Untersuchungen über das Isopentan liegen bisher hauptsächlich die Untersuchungen von S. Young und C. Dieterici vor. Young[1]) hat die Zustandsgrössen, Druck, Volumen und Temperatur des Isopentans, in einem sehr grossen Bereiche ausserordentlich genau untersucht. Seine Untersuchungen liegen in dem grossen Temperaturintervall von -30 bis $+280^0$ und erstrecken sich in Bruchteilen der kritischen Daten etwa auf folgende Gebiete: in bezug auf die Temperatur von 0·527 bis 1·2, in bezug auf das Volumen von 0·3666 bis 938·0 und endlich in bezug auf den Druck vom 0·00234 bis zum 2·24 fachen des kritischen Druckes. Kaum eine andere Substanz, deren Siedepunkt zwischen 0 und 100^0 liegt, ist in einem so wichtigen Gebiete mit solcher Sorgfalt und in solchem Umfange von ein- und demselben Beobachter untersucht worden, und es ist daher erklärlich, dass seine Resultate schon öfter theoretischen Untersuchungen zugrunde gelegt wurden.

[1]) S. Young, Proc. of the Phys. Soc. London, 1894—95, 602. Übersetzt von R. Luther: S. Young, Die thermischen Eigenschaften des Isopentans; Zeitschr. f. physik. Chemie 29, 193 (1899).

Von besonderer Wichtigkeit war die von Young aus seinem Material festgestellte gesetzmässige Änderung des Pressungskoeffizienten $\frac{\delta p}{\delta T}$ mit der Temperatur und mit dem Volumen. Da nun diese Abhängigkeit von $\frac{\delta p}{\delta T}$ von Volumen und Temperatur für die spezifische Wärme der Flüssigkeit ausserordentliche Bedeutung hat, so unternahm es Dieterici, die spezifischen Wärmen für Isopentan auch direkt zu bestimmen [1]). Er führte eine Untersuchung über die spezifische Wärme von Isopentan für die Sättigungskurve von 0° bis zur kritischem Temperatur 187·8° für Flüssigkeit und Dampf aus und gab ferner einige Daten etwas oberhalb der kritischen Temperatur.

Dass die Resultate von Young und Dieterici qualitativ gut übereinstimmen, hat bereits Reinganum [2]) gezeigt. Jedoch legen die kalorischen Arbeiten Dietericis einige experimentelle Ergänzungen nahe. — Es dürfte z. B. von Interesse sein, die Verdampfungswärme des Isopentans auch direkt experimentell zu bestimmen. Denn oft genug begegnet man ihr in theoretischen Ausführungen, und auch den spezifischen Wärmen von Dieterici liegt sie berechnet zugrunde. Ferner sind zwar von Dieterici die spezifischen Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit für Isopentan entlang der ganzen Dampfdruckkurve bestimmt, aber infolge der von ihm angewandten Methode sind auch bei tiefen Temperaturen und kleinen Drucken erhebliche Ungenauigkeiten möglich, wo gerade einfachere kalorimetrische Methoden verwendbar sind. So ist von theoretischem Interesse die Frage, ob und wieviel die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für die Flüssigkeit Cv_f bei gewöhnlicher Temperatur grösser ist als die für den Dampf Cv_g. Es erschien daher notwendig, für die theoretischen Berechnungen das experimentelle Material noch zu erweitern durch Bestimmung von Verdampfungswärmen, spezifischen Wärmen des Dampfes und spezifischen Wärmen der Flüssigkeit. Für die ersten beiden Bestimmungen stellte mir Herr Prof. Dr. Trautz in liebenswürdigster Weise seine Apparate zur Verfügung, die er für entsprechende Messungen an Sulfurylchlorid konstruiert hatte. Ich sage ihm hierfür an dieser Stelle herzlichsten Dank.

---

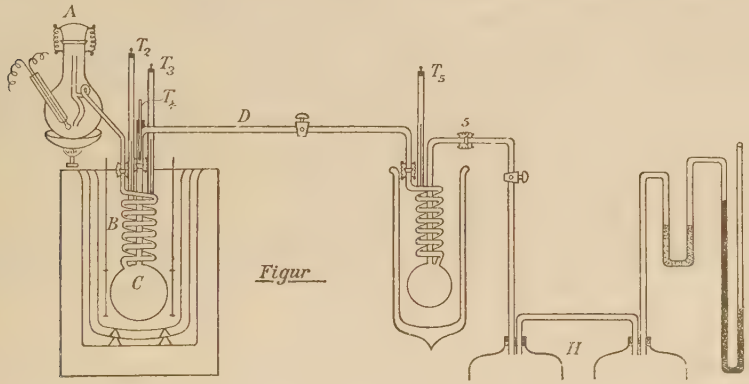
[1]) Spezifische Wärme der Kohlensäure und des Isopentans. Ann. d. Physik [4] **12**, 154 (1903).

[2]) Über Energie und spezifische Wärme in der Nähe der kritischen Temperatur. Ann. d. Physik [4] **18**, 1088 ff. (1905).

B. Bestimmung der Verdampfungswärme.

Die Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme beruhte auf der Messung der Kondensationswärme im Wasserkalorimeter. Die Substanz wurde in einem Siedekolben zum Sieden erhitzt, der Dampf in einem Schlangenrohr, das in einen Kolben endete, innerhalb des Kalorimeters verdichtet und die dabei an das Kalorimeterwasser abgegebene Wärmemenge gemessen.

Im einzelnen war die Versuchsanordnung (vgl. Fig. 1) folgende[1]): Der Siedekolben *A* sass zur Erzielung möglichst konstanter Temperatur auf einem Wasserbade, das mit kleiner, in ein Asbestgehäuse eingeschlossener Flamme geheizt wurde. Ausserdem war in den Kolben



Figur

Fig. 1.

luftdicht ein elektrischer Siedeerleichterer eingeführt. Ferner befand sich im Siedekolben noch ein Tropfenfänger. An das Siedegefäss schloss sich mittels Schliff eine Glasspirale *B* an, die in einem Kolben *C* endete. Glasspirale und Kolben befanden sich im Kalorimetergefäss, das mit Wasser beschickt war. Das Kalorimeter war wie folgt zusammengesetzt: Zwei innen versilberte, durch Korkschneiden getrennte Bechergläser standen, ebenfalls auf Korkschneiden, in einem dritten Becherglase, und dieses wiederum stand in einem mit Kieselgur gefüllten, aussen mit Stanniol beklebten Holzkasten; zugedeckt war das Kalorimeter durch einen mit Stanniol beklebten, mit kreisrunder Öffnung versehenen Holzdeckel. Diese Öffnung, die zum Hineinbringen der Apparatteile diente, wurde während des Versuches durch drei Lagen stanniolbeklebter Pappkartons, die durch isolierende Luftschichten von-

[1]) Näheres über die Apparatur siehe bei Trautz: Beiträge zur Thermodynamik des Sulfurylchloridgleichgewichts. Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 275 (1908).

einander getrennt waren und nur die notwendigsten Aussparungen für die hineinragenden Thermometer, Verbindungsröhren und Rührer enthielten, verschlossen. — Der im Kalorimeter befindliche Kondensationskolben *C* stand weiter mit einer künstlichen Atmosphäre *H* von etwa 120 Liter Inhalt in Verbindung, die aus zwei grossen, mit etwas konzentrierter Schwefelsäure beschickten Säureballons bestanden. Der Druck wurde durch ein Quecksilbermanometer gemessen, das durch ein mit Ätzkali gefülltes U-Rohr vor der Einwirkung etwa eindringenden Dampfes geschützt war. Zwischen Kalorimeter und künstlicher Atmosphäre war ein zweiter Kondensationskolben mit Glasspirale eingeschaltet, der im Dewarbecher in Kohlensäuretoluolmischung stand. Derselbe diente dazu, das Eindringen des etwa im Kolben *C* nicht kondensierten Dampfes in die künstliche Atmosphäre *H* zu verhindern. Die Verbindungsrohre zwischen dem Kolben *C* und der Spirale *D* einerseits und dem Kolben *D* und der künstlichen Atmosphäre *H* anderseits waren durch luftdicht schliessende, gut gefettete Hähne unterbrochen. Die Temperaturen des Kalorimeterwassers wurden durch ein in $^1/_{50}{}^0$ geteiltes Beckmannsches Thermometer, das aber gut noch $^1/_{100}{}^0$ ablesen liess, sowie durch ein in $^1/_{10}{}^0$ eingeteiltes gewöhnliches Thermometer gemessen, die Temperatur der Kohlensäuretoluolmischung wurde durch ein Ligrointhermometer beobachtet.

Der Versuch.

Das Isopentan wurde von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und vor dem Versuch auf seinen Siedepunkt hin, der zwischen 27 und 28° lag, geprüft. Der Versuch zerfiel in drei Teile: die Vorperiode, den eigentlichen Versuch und die Nachperiode. Vor- und Nachperiode hatten eine Dauer von etwa je 20 Minuten und dienten zur Ermittlung des durch Strahlung hervorgerufenen Temperaturganges im Kalorimeter vor und nach dem eigentlichen Versuch. Nach Schluss der Vorperiode wurden die Hähne geöffnet; infolge des nun im ganzen Apparat herrschenden Unterdruckes begann das Isopentan sofort zu sieden. Nun wurde, um das Sieden dauernd zu erhalten, der Bunsenbrenner angezündet und der elektrische Siedeerleichterer mit 4 Volt gespeist. Das Isopentan siedete sehr gleichmässig; auch blieb während des ganzen Versuches infolge der weiten Verbindungsrohre der Druck äusserst konstant. Durch das Einstellen der Heizung mit Schluss des eigentlichen Versuches wurde das Sieden fast momentan unterbrochen. Während des ganzen Versuches wurde der Rührer, der durch eine getrennt aufgestellte Turbine getrieben wurde, mit konstanter Geschwindigkeit hin und her bewegt. Sämtliche Thermometer wurden von Minute zu Minute

abgelesen. Die Angaben des in $^1/_{10}{}^0$ eingeteilten Thermometers wurden durch Vergleichung mit einem Normalthermometer korrigiert.

Sofort nach Beendigung des Versuches wurde die im Kolben C kondensierte Menge sorgfältig gewogen; ausserdem wurde die verdampfte Menge noch zur Kontrolle durch Wägung des Kolbens A bestimmt. Der Kolben D zeigte keine nennenswerte Menge Substanz. Ferner wurde durch genaue Wägung vor und nach dem Versuch die im Kalorimeter enthaltene Wassermenge bestimmt, zu der noch die Wasserwerte der in das Wasser hineinragenden Apparatteile hinzuaddiert wurden. Diese Wasserwerte des Kalorimetergefässes, des Rührers und der beiden Thermometer wurden aus den Gewichtsverhältnissen berechnet. Die durch die Kondensation des Isopentandampfes hervorgerufene Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers wurde unter Berücksichtigung der Vor- und Nachperiode graphisch ermittelt. Die Siedetemperatur T des Isopentans wurde für den entsprechenden Druck jeweils aus der Dampfdruckkurve interpoliert.

Die Berechnung.

Bezeichnet man mit m die verdampfte Menge Isopentan, mit w das Kalorimeterwasser vermehrt um die Summe aller Wasserwerte, ist ferner $\tau = t_2 - t_1$ die gesamte Temperaturerhöhung, c_{fl} die spezifische Wärme des flüssigen Isopentans und L die gesuchte latente Verdampfungswärme, dann ist die vom Kalorimeterwasser aufgenommene Wärmemenge $w.(t_2 - t_1)$ gleich der Verdampfungswärme $m.L$ vermehrt um die durch Abkühlung des kondensierten Isopentans bis zur Endtemperatur des Kalorimeterwassers frei gewordenen Wärmemenge $m.(T - t_2)c_{fl}$. Die bei den beiden Versuchen erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Danach sind die für die molekulare Verdampfungswärme $M.L$ gefundenen Werte 1. $ML = 6368$ kal. 2. $ML = 6427$ kal. Der Mittelwert hieraus ist $\boldsymbol{ML = 6397}$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 19{\cdot}88$.

Tabelle 1.

Verdampfungswärme.

	w	m	τ	t	T	L	ML
I.	1456·6 g	38·3 g	2·41	6·68	12·8°	88·334 kal.	6368 kal.
II.	1485	35·75	2·1	6·99	13·0	89·148 kal.	6427 kal.

Mittelwert $\overline{ML}$ 6397·5 kal.

t bedeutet die mittlere Kalorimetertemperatur.

Diese Werte stehen nun in sehr guter Übereinstimmung mit denen.

die sich aus der Clausius-Clapeyronschen Formel ergeben. Nach dieser ist:

$$ML = T\frac{\partial p}{\partial T}(v_\vartheta - v_{fl}).$$

Nehmen wir an, dass das spezifische Volumen der Flüssigkeit v_{fl} gegen das des Dampfes v_ϑ vernachlässigt werden kann, und dass dann angenähert das ideale Gasgesetz gilt, so erhalten wir in bekannter Weise:

$$ML = \frac{RT^2}{p}\frac{\partial p}{\partial T},$$

oder:

$$ML = 2{\cdot}3026.RT^2\frac{\partial \log p}{\partial T}.$$

R ist hier die molekulare Gaskonstante in kalorischem Mass gleich 1·985 (Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 2. Aufl., S. 588), T die absolute Temperatur und p der Dampfdruck, der aus den Tabellen von Young (siehe oben) zu entnehmen ist. Der nach dieser Formel berechnete Wert ist $ML = 6325$ kal.; ein Vergleich mit dem experimentellen Wert ergibt, dass die Ungenauigkeiten geringer als 2% sind.

Die thermodynamische Gleichung führt also zu Werten, die mit den Beobachtungen hinreichend übereinstimmen. Es ist daher hiermit gezeigt, dass die verschiedenen bisherigen Anwendungen der Clausius-Clapeyronschen Gleichung auf Isopentan, die auf der Youngschen Dampfdruckkurve beruhen, gerechtfertigt sind.

C. Bestimmung der spezifischen Wärme bei konstantem Druck c_p für dampfförmiges Isopentan.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme c_p beruhte auf der Messung des Wärmeüberschusses, den der in einer Glasspirale überhitzte Dampf an das Kalorimeterwasser beim Durchleiten abgibt. Die Apparatur war bis auf wenige Teile dieselbe wie bei der Bestimmung der Verdampfungswärme (siehe Fig. 1 und 2).

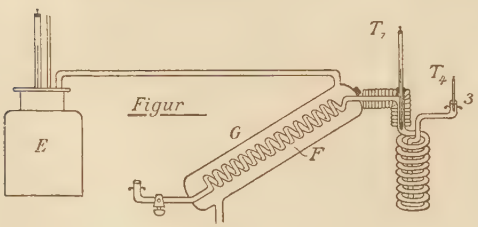


Fig. 2.

An Stelle des Kondensationsgefässes im Kalorimeter trat eine unaufgewickelt etwa 2 m lange, spiralförmig gewundene Glasröhre, deren einer Schliff mit der Verbindungsbrücke D verbunden war. Das andere Ende dieser Spirale stand mit der Überhitzungs- und Vorheizungsspirale F durch eine rechtwinklig umgebogene Glasröhre in fester

Verbindung, in die zur Beobachtung der Eintrittstemperatur ein Thermometer T_1 luftdicht eingelassen war. Auch im Schliff 3 befand sich zur Messung der Austrittstemperatur ein kleines, luftdicht eingesetztes Thermometer T_4. Die etwa 4 m lange Überhitzungsspirale endete in einen Schliff, auf den der Schliff des Siedekolbens A genau passte. Zwischen dem Siedekolben A und der Überhitzungsspirale F befand sich noch ein Hahn. Die Überhitzungsspirale war mit einem Heizmantel G umgeben, der von dem abseits aufgestellten, mit Thermometer und Steigrohr versehenen Kessel E mit Heizdampf gespeist wurde. — Schlauchverbindungen wurden, da bei einem Teil der Versuche mit Anilindampf überhitzt wurde, nach Möglichkeit vermieden. — Bei dieser Art von Heizung wurde aber das Verbindungsstück zwischen Überhitzungs- und Kalorimeterspirale nicht mit geheizt. Um nun eine Abkühlung des überhitzten Dampfes vor dem Eintritt in das Kalorimeterwasser zu verhindern, wurde dieses Verbindungsstück mit einer doppelten Bleirohrwicklung umgeben, die Zwischenräume zur Vermeidung von Luftströmungen mit Stanniol ausgestopft und das Ganze noch dick mit Watte und Mullbinden umwickelt. Die Bleirohrwicklung wurde direkt von dem Kessel E gespeist. Der Heizmantel G und das Verbindungsstück zwischen G und dem Kessel E wurden ebenfalls dick mit Watte und Mullbinden umgeben. Im übrigen war der Apparat derselbe wie bei der Bestimmung der Verdampfungswärme. Ein besonderer Vorteil des von Herrn Professor Trautz zusammengestellten Apparates ist darin zu suchen, dass alle Teile aus Glas hergestellt sind, daher eine sehr geringe Wärmeleitung haben, und der Apparat für nahezu alle Substanzen zu gebrauchen ist. Die Bleirohrwicklung, die bis auf 1·5 cm an den Wasserspiegel des Kalorimeters heranreichte, beeinflusste den Temperaturgang des Kalorimeters, der durch die Vor- und Nachperiode eliminiert wurde, nicht sehr erheblich.

Die Versuche.

Zunächst wurde die spezifische Wärme des Äthers bestimmt, um aus dem Vergleich dieser Werte mit den von E. Wiedemann bestimmten, auf die Genauigkeit des Absolutwertes, sowie auch des Temperaturkoeffizienten, schliessen zu können. Der Äther war von E. Merck aus Darmstadt bezogen als Aether puriss. pro analysi; vor den einzelnen Versuchen wurde er mehrfach über Natrium destilliert. Das Isopentan stammte wieder von C. A. F. Kahlbaum und war auf seinen Siedepunkt hin geprüft. Zunächst wurde die Heizflüssigkeit im Kessel E zum Sieden gebracht und dann so lange gewartet, bis der Heizmantel

G und die Bleirohrwicklung die Temperatur der Heizflüssigkeit angenommen hatten. — Als Heizflüssigkeit wurde Wasser (Versuch 1 und 2 mit Äther und Versuch 1—3 mit Isopentan) und Anilin (Versuch 3 und 4 mit Äther und Versuch 4—7 mit Isopentan) benutzt. — Erst nachdem alles gut geheizt war, begann die Vorperiode. Vor- und Nachperiode dauerten je $^1/_2$ Stunde, der eigentliche Versuch 20 Minuten bis $^1/_2$ Stunde. Die Thermometer T_1, T_2, T_3 und T_4 wurden alle Minuten abgelesen. Während des ganzen Versuches wurde gut gerührt. Die Eintrittstemperatur des Dampfes blieb während des Versuches nicht ganz konstant, sondern schwankte innerhalb eines Grades hin und her, je nach der Durchleitungsgeschwindigkeit. Es wurde aus den Einzelbeobachtungen das Mittel genommen. Das Thermometer T_1 zeigte dieselbe Temperatur wie das Kalorimeterwasser, d. h. der überhitzte Dampf hatte seinen ganzen Wärmeüberschuss an das Kalorimeter abgegeben. Mit Äther wurden im ganzen 4 Versuche, mit Isopentan 7 Versuche gemacht.

Die Berechnung.

Bedeutet wieder m die verdampfte Menge Substanz, w die Menge des Kalorimeterwassers vermehrt um die Summe aller Wasserwerte, τ die unter Berücksichtigung der Vor- und Nachperiode graphisch ermittelte Temperaturerhöhung; bedeutet ferner T die Eintrittstemperatur des Dampfes und Θ die Austrittstemperatur, die als das Mittel von Anfangs- und Endtemperatur des Kalorimeterwassers gemessen wurde, dann ist:

$$m \,.\, c_p \,.\, (T - \Theta) = w \,.\, \tau \,.$$

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Daten vereinigen die Tabellen 2 und 3. Für Äther erhält man aus Versuch 1 und 2 den Mittelwert $\overline{c_p} = 0{\cdot}40457$ bei 58·15° als Mittelwert aus 20·76 und 95·55°, und aus Versuch 3 und 4 den Wert $\overline{c_p} = 0{\cdot}42315$ bei 99·31° als Mittelwert aus 22·56 und 176·06°. Für Isopentan ergeben sich die Werte $c_p = 0{\cdot}4404$ bei 58° als Mittelwert von 22·57 bis 93·94°, sowie $c_p = 0{\cdot}4515$ bei 100·75° als Mittelwert von 24·45 und 176·8°.

Um ein Mass für die Genauigkeit unserer Versuche zu bekommen, berechnen wir die entsprechenden c_p-Werte aus den Wiedemannschen Beobachtungen. Nach E. Wiedemann[1]) gilt für Äther $c_p = 0{\cdot}3725 + 0{\cdot}000854 \,.\, t$; hieraus berechnet sich c_p bei 58·15° zu 0·4220 und c_p bei 99·3° zu 0·4572. Diese Werte sind also grösser als die unsrigen.

[1]) Wied. Ann. **2**, 195 (1877).

Tabelle 2.

Spezifische Wärme c_p für Ätherdampf.

	w	m	τ	T	Θ	c_p	Mittelwert $\bar{c}_p$	Mittlere Temperatur
I.	1351	84·5	1·9254	96·97	19·59	0·39783	0·40457	58·15°
II.	1341	73·4	1·6255	94·12	21·92	0·4113		
III.	1507	39·2	1·7485	177·94	21·67	0·43014	0·42315	99·31
IV.	1506	33·56	1·3972	174·18	23·45	0·41616		

Tabelle 3.

Spezifische Wärme c_p für Isopentandampf.

I.	1408	66·17	1·512	93·57°	21·24°	0·4448	0·4404	58°
II.	1407	82·76	1·845	94·16	23·18	0·4419		
III.	1403	98·97	2·19	94·09	22·72	0·435		
IV.	1385	33·75	1·617	166·75	22·66	0·4605	0·4515	100·75
V.	1383	33·3	1·714	182·88	25·59	0·4542		
VI.	1382	29·3	1·41	177·42	27·4	0·4438		
VII.	1493	36·1	1·71	180·17	22·14	0·4476		

Da nun der von uns benutzte Apparat nicht besonders zur Bestimmung von Temperaturkoeffizienten geprüft und eingerichtet war, so legen wir die Wiedemannschen Werte zur Berechnung von Korrektionen zugrunde. Da ferner die bei etwa denselben Temperaturen liegenden spezifischen Wärmen von Äther und Isopentan nahe beeinander liegen, so korrigieren wir auch die Isopentanwerte in demselben Verhältnis. Man erhält dann für Isopentan die Werte:

$$c_p = 0{\cdot}4593 \text{ bei } 58^\circ \text{ und } 0{\cdot}4881 \text{ bei } 100{\cdot}75^\circ.$$

Zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten setzen wir jetzt $c_p = a + b \,.\, t$, wo t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet; wir nehmen also c_p als lineare Temperaturfunktion an. a und b sind konstante Zahlengrössen. Der Mittelwert c_p zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 ist dann $\bar{c}_p = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c_p dt = a + \frac{b}{2}(t_2 + t_1)$.

Für Isopentan erhalten wir nun:

$$\underline{c_p = 0{\cdot}4202 + 0{\cdot}000\,674 \,.\, t.}$$

Diese Relation werden wir auf S. 28 zur Berechnung der Grösse $c_{v_{fl}} - c_{v_\vartheta}$, sowie zur angenäherten Berechnung von c_v für den verdünnten Dampf der kritischen Temperatur benutzen.

D. Bestimmung der spezifischen Wärme des flüssigen Isopentans.

Die Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme c_{fl} des flüssigen Isopentans beruht auf der Vergleichung dieser Grösse mit der spezifischen Wärme c_{fl} des flüssigen Benzols nach einer elektrischen Vergleichsmethode.

Zwei etwa 250 ccm fassende Glaskolben wurden — der eine mit Benzol[1]), der andere mit Isopentan[1]) — vollkommen gefüllt und mit einem mit Zaponlack bestrichenen Gummistopfen luftdicht verschlossen. Durch den Gummistopfen führten luftdicht zwei Kupferdrähte hindurch, an deren untere Enden ein Stück Konstantandraht von ungefähr 16 Ohm Widerstand angelötet war (vgl. Fig. 3). Ausserdem enthielt der Gummistopfen eine Durchbohrung, durch die beim Schliessen des Gefässes ein Überschuss von Flüssigkeit austreten konnte; während des Versuches war diese Öffnung durch einen kleinen Glasstab verschlossen. Die Messung der Temperaturerhöhung geschah nicht durch Thermometer, sondern, nach dem Vorgang von H. Schlesinger auf Grund eines Vorschlages von W. Nernst, durch die eigene Ausdehnung der Flüssigkeit[2]). Zu diesem Zwecke war an beide Kolben ungefähr an der Stelle grösster Ausbauchung je eine Kapillarröhre von gleichem innern Durchmesser (etwa 0·15 mm) und 30 cm Länge angeschmolzen. Die Temperaturerhöhung wurde an einer in Zentimeter eingeteilten, an der Röhre fest angebrachten Skala abgelesen. Der Flüssigkeitsstand in der Thermometerröhre konnte durch geringes Hineinschieben oder Herausziehen des Glasstäbchens reguliert werden. Den zur Erwärmung notwendigen Strom, der an einem Ampèremeter abgelesen wurde, lieferte eine Akkumulatorenbatterie. Zum Schutz gegen äussere Wärmestrahlung standen beide Kolben auf Korkschneiden in je einem Becherglase, die innen mit Stanniol beklebt waren. Das Widerstandsverhältnis der Konstantandrähte wurde durch besondere Versuche mit der Wheatstoneschen Brücke bestimmt. Die Kapillarröhren wurden durch einen hindurchgeschickten Quecksilberfaden geeicht.

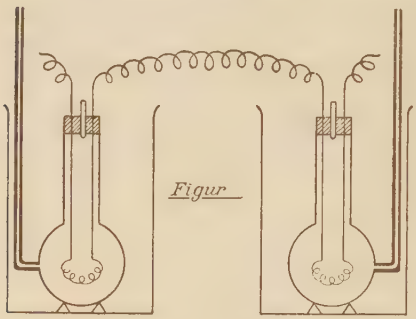


Fig. 3.

Der Versuch.

Der Temperatureinfluss der Umgebung war, wie Vor- und Nachperiode zeigten, sehr regelmässig und im Verhältnis zur gesamten Tem-

[1]) Das Benzol (frei von Thiophen) und das Isopentan waren von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

[2]) Vgl. darüber: H. Schlesinger, Die spezifische Wärme von Lösungen. Physik. Zeitschr. [6] **10**, 210.

peraturerhöhung sehr gering. Die Zeitdauer der einzelnen Versuche lag zwischen einer Minute und sechs Minuten, die Stärke des hindurchgeschickten Stromes zwischen 0·22 und 0·37 Ampère. Die Steigung der Flüssigkeit wurde alle halben Minuten abgelesen; sie betrug während eines Versuches durchschnittlich 4 bis 6 cm. Wegen des tiefen Siedepunktes von Isopentan wurde während dieser Versuche die Zimmertemperatur auf 8° gehalten. Es wurden im ganzen 30 Versuche gemacht; bei Versuch XXI bis XXX war das Widerstandsverhältnis der Konstantandrähte etwas geändert.

Die Berechnung.

Es bedeutet c_{fl} die spezifische Wärme der Flüssigkeit, m die Menge Substanz, w die Summe aller Wasserwerte, R den Widerstand des Konstantandrahtes in Ohm, τ die Temperaturerhöhung und α den Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit, und zwar beziehen sich diese Grössen auf Isopentan, während die mit einem Strich versehenen Buchstaben c'_{fl}, m', w', R', τ' und α' sich auf die entsprechenden Grössen des Benzols beziehen. Es berechnet sich dann c_{fl} für Isopentan nach der Formel:

$$c_{fl} = \frac{1}{m} \cdot \left[(m' . c'_{fl} + w') \frac{\tau'}{\tau} \cdot \frac{\alpha}{\alpha'} \cdot \frac{R}{R'} - w \right].$$

Es beträgt für die in Frage kommende Temperatur das Ausdehnungsverhältnis:

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = 1{\cdot}295$$

$$c'_{fl} = 0{\cdot}391\,95$$

nach Schiff (Landolt und Börnstein, Tabellen). Einige Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung des Wasserwertes. Da die Widerstandsspirale sich in der Mitte der Flüssigkeit befand, und die meisten Versuche nur zwei bis drei Minuten währten, so war nicht anzunehmen, dass der Glaskolben durch die Wärmeströmung in der Flüssigkeit in erheblichem Masse getroffen wurde. Schlesinger setzte gar keinen Wasserwert in Rechnung. Jedenfalls ist nicht der ganze Wasserwert in Rechnung zu setzen. Nun findet man, wenn man sich einmal die spezifische Wärme c_{fl} des Isopentans ohne jede Berücksichtigung der Wasserwerte berechnet, dann unter Hinzunahme des gesamten Wasserwertes, den man als Produkt aus der Masse der vom Kalorimeterwasser benetzten Teile und ihrer spezifischen Wärme erhält, dass der Unterschied dieser beiden Werte für c_{fl} 2% nicht übersteigt, meist sogar kleiner ist. Es wurde daher für die spezifische Wärme des flüssigen Isopentans das Mittel aus denjenigen Werten angenommen, die man aus

der Berechnung mit sowie ohne Berücksichtigung der ganzen Wasserwerte erhält. Diese Werte dürften aus dem oben angeführten Grunde den wirklichen Werten am nächsten kommen. Bei den Versuchen XXI bis XXX waren die Versuchsbedingungen, wie konstante Aussentemperatur und vollkommen luftdichter Verschluss, besonders gut erfüllt; sie weisen daher auch die geringsten Schwankungen auf. Die Versuche wurden in drei Versuchsreihen zu je zehn Versuchen eingeteilt. Es sind hier nur die Mittelwerte und ihre wahrscheinlichen Fehler angegeben.

Tabelle 4.

Der Mittelwert aus Versuch I bis X ist $c_{fl} = 0{\cdot}5294, \pm 0{\cdot}00315,$
„ „ „ „ XI „ XX $c_{fl} = 0{\cdot}5241, \pm 0{\cdot}0064,$
„ „ „ „ XXI „ XXX $c_{fl} = 0{\cdot}5257, \pm 0{\cdot}00255.$

Der Mittelwert aus diesen drei Werten berechnet sich zu:

$$\underline{c_{fl} = 0{\cdot}5266, \pm 0{\cdot}00106}$$

bei etwa 8°. Dieser Wert stimmt mit dem aus den Daten von Dieterici[1]) interpolierten Werte $c_{fl} = 0{\cdot}516$ bei 10° ziemlich gut überein.

Von Interesse ist für uns besonders die Grösse $c_{v_{fl}} - c_{v_\vartheta}$, wo c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet. $c_{v_{fl}}$ erhält man aus der Beziehung $c_{v_{fl}} = c_{p_{fl}} - T \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$ oder, wenn man $\frac{\partial p}{\partial T}$ und $\frac{\partial v}{\partial T}$ den Tabellen von Young entnimmt, $c_{v_{fl}} = 0{\cdot}5266 - 0{\cdot}1224 = 0{\cdot}4042$ bei etwa 10°. Bei dieser Temperatur ergibt sich c_{p_ϑ} zu $0{\cdot}4202 + 0{\cdot}000674 . 10 = 0{\cdot}4267$. Beachtet man nun, dass $c_{v_\vartheta} = c_{p_\vartheta} - \frac{R}{M} = c_{p_\vartheta} - 0{\cdot}02754$ ist, dann erhält man $c_{v_\vartheta} = 0{\cdot}3994$. Es ist also bei 10° hiernach:

$$c_{v_{fl}} - c_{v_\vartheta} = 0{\cdot}0048,$$

also nur etwa 1% der Einzelwerte, doch wird je nach der Grösse der Beobachtungsfehler diese Differenz auch bis 4% betragen können. $c_{v_{fl}}$ ergibt sich etwas grösser als c_{v_ϑ}.

III. Theoretischer Teil.

A. Historisches.

Wir beginnen mit einer historischen Darstellung der bisherigen rechnerischen Versuche.

Als erster hat Rose-Innes[2]) das Material von Young in einer

[1]) Ann. d. Phys. [4] **12**, 177 (1903).

[2]) On the Isothermals of Isopentane, Philosophical Magazine [5] **44**, 76 (1897).

Formel zusammengefasst. Young stellt den Druck als lineare Temperaturfunktion in der Form $p = b.T - a$ dar, wobei a und b reine Volumenfunktionen sind. Diese Volumenfunktionen hat nun Rose-Innes in Gleichungen ausgewertet; hierbei erhält a die Bedeutung des Ausdruckes $T\frac{\partial p}{\partial T} - p$. Die endgültige Gleichung von Rose-Innes gilt aber nur bei Volumina bis auf ungefähr drei Viertel des kritischen Volumens hinab [1]). Ausserdem ist, da p als lineare Temperaturfunktion beibehalten wurde, $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0$, woraus folgen würde, dass c_v bei konstanter Temperatur unabhängig vom Volumen wird. Dies ist aber nach den experimentellen Versuchen von Dieterici [2]) nicht der Fall, wie auch die Versuche von Young die Abhängigkeit von $\frac{\partial p}{\partial T}$ von der Temperatur deutlich erkennen lassen.

Zeitlich folgt sodann die Abhandlung von Reinganum [3]), die wir an dieser Stelle übergehen, da sie in der Einleitung besprochen wurde und später noch weiter erwähnt wird.

Eine Berechnung nach Reihenentwicklung in der von H. Kamerlingh Onnes [4]) für andere Körper eingeführten Form liegt für Isopentan nicht vor.

Mehr von empirischen Beziehungen gehen die Darstellungen von J. Verschaffelt [5]) aus, nämlich von einer gewissen symmetrischen Beschaffenheit der kritischen Isothermen. Er erhält eine gute Darstellung der kritischen Isotherme, kann aber diese Darstellung nicht mit gleichem Erfolg auf andere Temperaturen übertragen.

Es folgt sodann zeitlich die Behandlung schwach komprimierten Isopentans durch Reinganum [6]), sodann von demselben Verfasser die Betrachtung der Energiegrössen des Isopentans [7]).

Wie J. Verschaffelt von einer empirischen Beziehung, so

[1]) J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie. Braunschweig 1907, S. 202.

[2]) Die spezifischen Wärmen der Kohlensäure und des Isopentans. Ann. d. Phys. [4] **12**, 177 (1903).

[3]) Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung. Dissertation, Göttingen 1899.

[4]) Commun. Leiden Nr. **71, 74,** (1901); Archives Néerlandais [2] **6**, 874 (1901).

[5]) On the critical Isothermal Line and the densities of Saturated Vapour and Liquid in Isopentan and Carbon dioxide. Commun. Leiden Nr. 55.

[6]) Ann. d. Phys. [4] **6**, 533 (1901).

[7]) Ann. d. Phys. [4] **18**, 1008 (1905).

geht auch Batschinski[1]) von einer solchen aus, und zwar von einer Gleichung von Brillouin[2]). Seine Zustandsgleichung, die, wie genauere Betrachtung lehrt, überaus viele Konstanten enthält, gibt teilweise gut numerische Übereinstimmungen; in der Nähe des kritischen Punktes aber zeigen die aus dieser Gleichung berechneten Drucke erhebliche Abweichungen von den experimentellen Werten Youngs, und es kann in seiner Darstellung kein Fortschritt erblickt werden.

B. Die Energiegrössen des Isopentans.

Der Ausdruck von Reinganum für den Energieinhalt des Isopentans lautet:

$$U = -\int_v^\infty \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv = -\frac{a \cdot e}{v}^{\frac{k_1\left[(v-2\beta)^3 + 12{,}2\frac{\beta^4}{v}\right]}{Tv^3}}.$$

wozu noch der Energieinhalt des Dampfes $\int_0^T c_{v_\infty}\, dT$ zu addieren ist.

Hierbei sind a und k_1 konstante Grössen, β ist das einfache Molekularvolumen und c_{v_∞} die spezifische Wärme bei konstantem, unendlich grossem Volumen. Statt nun direkt das Integral in der obigen Gleichung durch eine empirische Formel auszudrücken, kann man, wenn ein genauer Ausdruck für die wichtige thermodynamische Grösse $\frac{\partial U}{\partial v}$ gesucht ist, auch zunächst für den Integrand einen empirischen Ausdruck suchen und gelangt dann durch Integration zu einer Form von U. Am besten gehen die hierbei obwaltenden Verhältnisse aus einer graphischen Darstellung hervor (vgl. Fig. 4). Es seien die gestrichelten Kurven die empirischen Kurven für $v^2\frac{\partial U}{\partial r} = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)r^2$, die durchgezogenen dagegen die für den Integralausdruck $r\cdot\int_v^\infty \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dr$. (Aus praktischen Gründen ist nach $\varrho = \frac{1}{r}$ statt nach r aufgetragen worden. Siehe hierüber Reinganum, loc. cit.). Diese beiden Ausdrücke sollten nun für einen Stoff, der der van der Waalsschen Gleichung genügt, wie man leicht

[1]) Abhandlung über Zusandsgleichung; Abh. II: Aufstellung der Gleichung für Isopentan. Ann. d. Phys. [4] **19**, 310 ff. (1906).

[2]) Journ. de Phys. [3] **2**, 113 (1893).

sehen kann, ein und dieselbe Parallele zur Abszissenachse von der Höhe a sein. Denn in der van der Waalsschen Gleichung hat a sowohl den Wert $\left(T\frac{\partial p}{\partial T}-p\right)v^2$ wie $v\int_v^\infty\left(T\frac{\partial p}{\partial T}-p\right)dv$, diese beiden Ausdrücke sind also in diesem einzigen Falle identisch. In Wirklichkeit aber weichen beide Kurven sowohl von einer Geraden, als auch voneinander ganz beträchtlich ab. Ausserdem sind noch beide Grössen Temperaturfunktionen. Es ist nun offensichtlich, dass die durchgezogenen Integralkurven sich ihrer Form nach einfacher darstellen lassen müssen als die gestrichelten, sowohl hinsichtlich der Volumen- wie Temperaturabhängigkeit. Da Reinganum für die Zustandsgleichung die Integralkurven brauchte, ging er von einer empirischen Beziehung für diese aus. Will man aber den Integralausdruck doch nur so benutzen, dass man durch Differentiation wieder die Grössen $\frac{\partial U}{\partial v}$, $\frac{\partial^2 U}{\partial v\partial T}$ usw. innerhalb der Beobachtungsfehler erhält, dann empfiehlt es sich mehr, die Differentialkurven direkt durch eine Formel darzustellen. Diesen Weg hat Reinganum in der Arbeit Ann. d. Phys. betreten, doch sind dieselben auf ein geringes Volumen- und Temperaturgebiet beschränkt. Ich stellte es mir daher zur Aufgabe, direkt die Kurve für $\left(T\frac{\partial p}{\partial T}-p\right)v^2$ durch eine Formel darzustellen, so dass das ganze an Isopentan bekannte Gebiet durch dieselbe wieder gegeben wird. Hat man dann $\left(T\frac{\partial p}{\partial T}-p\right)v^2$ als Funktion von v und T irgendwie empirisch ausgedrückt, so kann man rein rech-

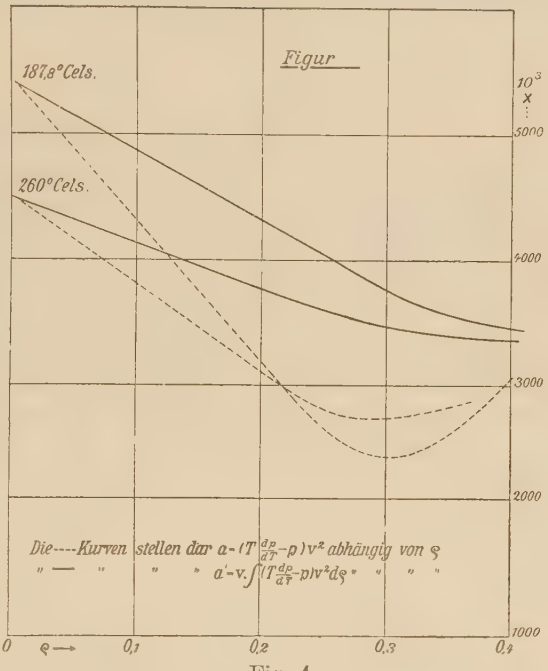


Fig. 4.

nerisch durch Integration der so erhaltenen Differentialgleichung zu einer Zustandsgleichung gelangen. Wir wollen uns in diesem Abschnitte B nur mit dem Ausdruck $-\frac{\partial U}{\partial \varrho} = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2$ beschäftigen, der uns, wenn wir noch die spezifische Wärme c_{l_x} des Dampfes hinzunehmen, alle Grössen liefert, die sich auf den Energieinhalt der Flüssigkeit oder des Dampfes beziehen. Im folgenden Abschnitte C werden wir die Integration der sich ergebenden Differentialgleichung vornehmen und damit die Zustandsgleichung selbst betrachten.

Der Ausdruck $\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2$ wurde zunächst aus den Youngschen Daten für verschiedene Temperaturen und Volumina, besonders für die kritische Isotherme, berechnet und die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem eingezeichnet. Die auf diese Weise gefundenen Punkte ergaben keineswegs eine glatte Kurve, aber es gelang doch, Kurven zu zeichnen, die sich diesen Punkten gut anschmiegen und regelmässig verlaufen. Erhebliche Schwierigkeiten bereitete es, die Grenzwerte der Kurven bei $\varrho = 0$ richtig zu finden, da gerade in diesem Gebiete infolge der Unsicherheit der experimentellen Beobachtungen die Schwankungen ausserordentlich stark sind. Aber diese Grenzwerte sind bereits von Rose-Innes[1]) und Reinganum[2]) auf anderem Wege bestimmt worden und wurden, da sie sehr gut mit dem übrigen Verlauf der Kurve zusammenpassten, auch hier angenommen (vgl. Fig. 4). Bemerkenswert ist das ausgeprägte Minimum, das die Kurve etwa bei $\varrho = 0{\cdot}3$ aufweist, auf das Reinganum loc. cit. aufmerksam machte.

Die Darstellung der Kurve $\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2$ geschah zunächst für die kritische Temperatur, und zwar wurde als einfachste Gleichung für die kritische Isotherme die Form gefunden[3]):

$$a = \left(T_k\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2 = a' + b'\,\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\,.\,\varrho^n}, \qquad (16)$$

wo a', b', ϱ_0 und n voneinander unabhängige Konstante sind, die für eine Isotherme aus vier Bedingungsgleichungen für vier verschiedene ϱ zu berechnen sind. Die Konstante c ist, wenn ϱ_0 und n einmal fest gewählt sind, durch die Lage des Minimums vollständig bestimmt.

---

[1]) Philos. Mag. [5] **44**, 79 (1897).

[2]) Ann. d. Phys. [4] **18**, 1012 (1905).

[3]) Bei diesen und den folgenden zum Teil langwierigen Rechnungen bediente ich mich teils fünfstelliger Logarithmen, teils einer Rechentafel von Billeter, die bis auf $^1/_3\,‰$ genaue Resultate gab.

Berechnet man sich für die kritische Isotherme die numerischen Werte der Konstanten, so erhält man die Gleichung:

$$a \,.\, 10^{-3} = 3550 + 11100 \cdot \frac{0{\cdot}166 - \varrho}{1 + 16820\,\varrho^9}. \qquad (17)$$

In Tabelle 5 sind nun die aus dieser Gleichung berechneten $a \,.\, 10^{-3}$ (Kolumne 2) den Kurvenwerten (Kolumne 3) gegenübergestellt. Die

Tabelle 5.

$a \,.\, 10^{-3} = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 \,.\, 10^{-3}$ für $T_{krit.}$

v ccm	$a \,.\, 10^{-3}$ ber.	$a \,.\, 10^{-3}$ beob.	Unterschied in %
2·5	3070	3050	+ $^2/_3$
2·7	2839	2770	+ $2^1/_3$
2·9	2594	2550	+ $1^3/_2$
3·33	2434	2440	— $^1/_4$
4	2674	2680	— $^1/_4$
5	3176	3175	0
10	4287	4309	— $^1/_4$
20	—	—	—
∞	5393	(5400)	— $^1/_8$

Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Grössen ist ausserordentlich gut, wenn man zudem bedenkt, dass man der beobachteten Grösse $\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ eine Unsicherheit von teilweise 5% zuschreiben muss[1]), also eine solche Genauigkeit nicht nötig ist. Es sei erwähnt, dass die kritische Kurve auch dann noch genau genug wiedergegeben wird, wenn man ϱ_0 bis zu 0·1887 und n zwischen acht und zehn variiert.

Es ist aber zu beachten, dass die Gleichung (17) noch andere Bedingungen zu erfüllen hat, wodurch ihre Konstanten näher bestimmt werden. Insbesondere soll sie den Ausdruck $\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ für alle Volumina und Temperaturen, so auch im Gebiet der Dampfdruckkurve, also bis 0° gut wiedergeben, und weiter sollen sich aus ihr auch die Verdampfungswärmen und die Unterschiede der spez. Wärmen mit genügender Genauigkeit berechnen lassen.

Damit unsere Gleichung die eben genannten Bedingungen erfüllen kann, ist die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten notwendig, die

[1]) Vgl. auch Schütt: Inaug.-Dissertation, Rostock 1908, S. 28.

naturgemäss sehr grosse Schwierigkeiten bietet. Zuerst wurden einfache Potenzen gewählt; dies ergab eine Gleichung von der Form: $a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 = \frac{a_1}{T^x} + \frac{b_1}{T^y} \cdot \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \cdot \varrho^3}$. Es gelang aber nicht, mit dieser Gleichung alle Daten darzustellen; denn die hieraus berechneten Werte für den ungesättigten Dampf waren mit der Beobachtung nicht in Einklang zu bringen.

Nun wurde berücksichtigt, dass für die kritische Temperatur angenähert die Beziehung:

$$a + k\frac{\partial a}{\partial T} = C \tag{18a}$$

gilt[1]). Reinganum nimmt $k = 48{\cdot}7$ und $C = 3286 \cdot 10^3$ an, aber auch $k = 60$ gibt, wie Tabelle 6 zeigt, immer noch ziemlich genügende Genauigkeit, wenn man bedenkt, dass die $\frac{da}{dT}$-Werte von Young bei grossen Drucken leicht etwas fehlerhaft sein können.

Tabelle 6.

$a + k \cdot \frac{\partial a}{\partial T}$ = konst. für $k = 60$ und $T_{krit.} = 460{\cdot}88°$ absolut.

v	$a \cdot 10^{-3}$ beob.	$\frac{\partial a}{\partial T}$ beob.	$a + k\frac{\partial a}{\partial T}$
2·5	3050	7950	3527 $\cdot 10^3$
2·7	2770	13770	3596
2·9	2550	16940	3566
3·33	2440	8700	2962
4	2680	6640	3084
5	3175	+ 115·2	3182
8	4020	— 14020	3180
10	4309	— 16820	3300
		Mittel	**3298·5 . 10³**

Bei Einführung der Annahme, dass die Beziehung (18a) für alle Temperaturen gilt, d. h. dass die beiden Konstanten k und C unabhängig von der Temperatur sind, findet man als Integral von (18a):

$$a = f(v)\, e^{-\frac{T}{k}} + C,$$

wo $f(v)$ eine willkürliche Volumenfunktion ist.

Ich überzeugte mich aber, dass diese Gleichung in Verbindung mit (17) für eine von der kritischen sehr weit abliegenden Temperatur keine

[1]) Vgl. Reinganum, Ann. d. Phys. [4] **18**, 1017 (1905).

sehr guten Werte für a liefert. C gibt aber einen guten Grenzwert für a bei sehr hohen Temperaturen. Folglich wurde nur k mit der Temperatur als Variabel angenommen und die Gleichung zugrunde gelegt:

$$a + \frac{k_1}{T^m} \frac{da}{dT} = C, \tag{18b}$$

wobei für die kritische Temperatur

$$\frac{k_1}{T_k^m} = 60 \quad \text{oder} \quad k_1 = 60 \,.\, T_k^m \text{ und } C = 3372 \,.\, 10^3$$

angenommen wurde. Setzen wir noch:

$$k' = k_1 (m + 1),$$

so erhalten wir als Integral:

$$a = f(v) e^{-\frac{T^{m+1}}{k'}} + C. \tag{18c}$$

Verbindung mit (17) bestimmt die Volumenfunktion, so dass, wenn wir zwei neue Konstanten a_1 und a_2 einführen:

$$a = C + \left[a_1 + a_2 \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\varrho^9} \right] e^{-\frac{T^{m+1}}{k'}}. \tag{18}$$

Es zeigte sich nun möglich, a im ganzen bei Isopentan bekannten Gebiet darzustellen, wenn $m = 3$ gewählt wurde (immer mit $k = 60$). Damit erhält man bei Einsetzen der Zahlenwerte folgende Gleichung:

$$a = 3372 \,.\, 10^3 + 10^3 \left[1216 + 75710 \frac{0{\cdot}166 - \varrho}{1 + 16820\varrho^9} \right] e^{-\frac{T^4}{23{\cdot}48 \,.\, 10^9}}. \tag{19}$$

Im folgenden soll nun die Gleichung (19) auf die Energiegrössen des Isopentans angewandt und auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden.

C. Anwendungen der Gleichung (19).

Zuerst wurde die Gleichung (19) auf den thermodynamischen Ausdruck $a = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right) v^2$, den sie ja direkt darstellen soll, angewandt. Es wurde a sowohl für den ungesättigten wie für den gesättigten Zustand berechnet und mit den aus den Youngschen Beobachtungsdaten gewonnenen Werten verglichen. Aus der Gegenüberstellung in den beiden Tabellen 7 und 8 ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung in dem ganzen Gebiete. Bei tiefen Temperaturen, in der Nähe von 293° absolut, macht sich vielleicht eine kleine systematische Steigung der berechneten Werte gegenüber den Beobachtungsdaten, aber immer noch

Tabelle 7.

$a \cdot 10^{-3} = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) \cdot v^2 \cdot 10^{-3}$, in mm Quecksilber.

v ccm →	2·5			2·7			2·9		
T	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%
453 °	3029	2971	+ 2	2768	2671	3½	2491	—	—
456	3046	2979	+ ⅞	2797	2731	2·4	2512	—	—
460·8	3070	3050	+ ⅔	2839	2770	⅞	2594	2550	⅜
473	3128	3080	+ ⅘	2942	2900	1 9/20	2744	2720	⅔
483	3179	—	—	3015	3034	— ⅔	2850	2834	+ ⅓
503	3237	—	—	3134	—	—	3025	—	—
523	3279	—	—	3208	—	—	3132	—	—

v →	3			3·33			4		
T	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%
453 °	2439	—	—	2308	—	—	2581	—	—
456	2482	2458	⅔	2358	—	—	2618	—	—
460·8	2549	—	—	2434	2440	— ¼	2674	2680	— ¼
473	2707	—	—	2614	2670	— 2	2808	2830	— ⅔
483	2820	2760	+ 2	—	—	—	2904	2848	+ ⅝
503	3005	2972	+ 1	2953	—	—	3060	2934	+ 4
523	3118	—	—	3082	—	—	3156	3094	+ 2

v →	5			10			20		
T	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%
453 °	3150	—	—	4404	4430	¾	—	—	—
456	3160	—	—	4356	4340	¼	—	—	—
460·8	3176	3175	0	4288	4300	— ⅓	4833	4745	1¾
473	3214	3240	— 1	4108	4116	— ⅙	4557	4468	+ 2¼
483	3240	3153	+ 3	3983	4001	— ½	—	—	—
503	3284	3141	+ 4¾	3778	3866	— 2⅖	4026	4160	— 3
523	3311	3194	+ 4	3653	3759	— 3	3784	3960	4½

Tabelle 8.

$a \cdot 10^{-3} = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 \cdot 10^{-3}$ entlang der Dampfdruckkurve für die Flüssigkeitsvolumina.

T absol.	berechnet	beobachtet	Abweichung in %
293 °	4150	4030	+ 3
323	3995	3916	+ 2
343	3880	3836	+ ¾
353	3818	3852	— 1
373	3685	3674	+ ⅓
383	3613	3586	+ 1
393	3538	3592	— ⅔
403	3454	3450	+ 2/17
423	3244	3203	+ ⅔
443	2892	2942	+ ⅔

innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, bemerkbar. Aber dieses etwas starke Steigen kann keinesfalls bei noch tieferer Temperatur an-

halten, da für unendlich tiefe Temperaturen und sehr grosse Dichten a nach der Gleichung (19) dem endlichen Werte $4588 . 10^3$ zustrebt.

Es wurde sodann mit Hilfe der von Young beobachteten p-Werte (durch Addition von p und Division durch T in dem Ausdruck (19) für $\frac{a}{v^2} = T\frac{dp}{dT} - p$) eine Tabelle der $\frac{dp}{dT}$ berechnet, die ja auch schon Young aus seinen p-Werten empirisch aufgestellt hat. Man ersieht aus Tabelle 9, dass, wie es sein muss, für grössere Dichten (um $\varrho = 0{\cdot}3$

Tabelle 9.

$\frac{dp}{dT}$ berechnet aus dem Ausdruck für $\left(T\frac{dp}{dT} - p\right) v^2$.

$v \rightarrow$	2·5		2·7		3		4		5		10		20	
T ↓	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
453	1140	1120	892	881							143	141		
460·8	1154	1140	913	892	672	640	416	405	330	350	141	139	58·5	58
473	1174	1160	943	930	688	710	434	434	333	332	137	137	56·9	56·5
483			964	970	736	735	447	443	335	323	135	134		
503							466	462	338	328	130	132	54·3	55
523							478	446	340	324	128	128	53·1	54

herum) die $\frac{dp}{dT}$ mit wachsender Temperatur zunehmen, d. h., dass hier $\frac{d^2p}{dT^2}$ positiv ist, dass dagegen bei kleinen Dichten die $\frac{dp}{dT}$ mit wachsender Temperatur abnehmen, also $\frac{d^2p}{dT^2}$ in diesem Falle negativ ist, und dass in den Zahlenwerten sehr gute Übereinstimmung herrscht. Das Volumen, bei dem der Übergang von den positiven zu den negativen $\frac{d^2p}{dT^2}$-Werten stattfindet, wo also $\frac{d^2p}{dT^2} = 0$ ist, berechnet sich aus unserer Gleichung zu $v = 5{\cdot}49$ ccm. Reinganum[1]) fand dieses Volumen aus den Youngschen Daten etwa bei $v = 5$ ccm; jedoch kann dasselbe auch, wie ein Blick auf seine dort angegebene $\frac{d^2p}{dT^2}$-Kurve lehrt, näher bei $v = 5{\cdot}5$ ccm gewählt werden. Es ist jedenfalls etwas grösser als das kritische Volumen 4·266 ccm.

Die Veränderlichkeit der Grösse $\frac{dp}{dT}$ mit der Temperatur wurde durch die Youngschen Beobachtungen wohl zum ersten Male deutlich nach-

[1]) Ann. der Physik [4] **18**, 1017 (1905).

gewiesen. Diese Tatsache ist nun von grosser Wichtigkeit für die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme c_v mit dem Volumen. Es wird nämlich die Änderung derselben mit dem Volumen nach der Thermodynamik durch die Formel:

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

gegeben. Betrachten wir nun die Änderung von c_v mit der Dichte $\varrho = \frac{1}{v}$, dann geht die Formel über in:

$$-\frac{\partial c_v}{\partial \varrho} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} v^2.$$

$T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} v^2$ erhalten wir aber durch Differentiation unseres Ausdruckes $a = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ nach T, kann also aus unserer Gleichung (19) berechnet werden. Wir bilden zunächst $\frac{\partial a}{\partial T}$ und erhalten:

$$10^{-3} . \frac{\partial a}{\partial T} = 10^{-3} . T . \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} v^2$$

$$= -\frac{4 T^3}{k'} \left[1216 + 75710 \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c . \varrho^9}\right] . e^{-\frac{T^4}{k'}}; \qquad (20)$$

da $k' = 4k . T_k^3$ ist, so vereinfacht sich für die kritische Temperatur die Formel zu:

$$= -\frac{1}{k} \left[1216 + 75710 \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c . \varrho^9}\right] e^{-\frac{T^4}{k'}} . \qquad (21)$$

Aus dieser Formel wurde die Grösse $T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} . v^2$ für die kritische Temperatur berechnet. Diese Werte sind in Tabelle 10 zusammengestellt und verglichen mit den aus dem Unterschied der $\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ -Kurven berechneten Werten sowie mit denjenigen, die aus den von Reinganum zusammengestellten empirischen $\frac{d^2 p}{d T^2}$ gebildet sind (siehe oben). Die Übereinstimmung ist durchaus innerhalb der Unsicherheit der empirischen Werte.

Wir können weiter auch die Gleichung (21) benutzen, um $T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} . v^2$

Tabelle 10.

$10^{-3} \cdot T \frac{d^2p}{dT^2} \cdot v^2$ berechnet aus $\left(T\frac{dp}{dT} - p\right) v^2$ für $T_{krit.}$

v	1 Berechnet aus der Gleichung	2 Beobachtete empirische Werte	3
2·5	+ 5·039	+ 3·128	+ 7·95
2·7	+ 8·88	+ 8·20	+ 13·77
2·9	+ 12·96	+ 13·11	
3·33	+ 15·65	+ 17·21	+ 18·95
4	+ 11·63		
5	+ 3·27		
10	— 15·175	— 16·4	— 16·8
20	— 24·45		
∞	— 33·74	[— 32·75]	

Die Werte in Kolumne 2 sind gewonnen durch Interpolation der ausgeglichenen Kurvenwerte nach Fig. 4, die in Kolumne 3 durch Interpolation direkt beobachteter Werte.

Dasselbe für einige Flüssigkeitsvolumina bei tiefen Temperaturen.

$T_{abs.}$	v	Berechnet aus der Gleichung	Beobachtet
293·08	1·614	— 3·335	—
353·08	1·8055	— 3·304	—
423·08	2·25	+ 1·653	—

und damit auch $\frac{d^2p}{dT^2}$ für grössere Dichten und tiefere Temperaturen zu berechnen, für die bei Young Beobachtungen nicht mehr vorhanden sind. Die Berechnung ergibt bei tiefen Temperaturen wieder negative $\frac{d^2p}{dT^2}$, denn die Potenz m ist mit aus dem Grunde zu 3 gewählt, damit in der Nähe des normalen Siedepunktes für Flüssigkeiten wieder negatives $\frac{d^2p}{dT^2}$ resultiert. Denn die Resultate von Amagat an Äthyläther lassen darauf schliessen, dass für normale Flüssigkeiten dies der Fall sein muss. $\frac{d^2p}{dt^2}$ ist daher für die Flüssigkeit jedenfalls dem Sinn und der Grössenordnung nach richtig, obwohl keine direkten Versuche darüber vorliegen.

Wir wollen jetzt die Gleichung (21) zur Berechnung der spezifischen Wärme c_v selbst für die kritische Isotherme benutzen. Die Gleichung lautete ja:

$$10^{-3} \cdot \frac{\partial c_v}{\partial \varrho} = -\frac{\partial a}{\partial T} \cdot 10^{-3}.$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt nach Ausdruck (21):

$$[c_v - c_{v_\infty}] \cdot 10^{-3} = \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{k} \left[1216 \cdot \varrho + 75710 \cdot \int_0^{\varrho} \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \cdot \varrho^9} d\varrho \right]. \quad (22)$$

Um die Differenz der spezifischen Wärmen in Grammkalorien zu erhalten, muss man noch mit $3{\cdot}191 \cdot 10^{-5}$ multiplizieren (die der Gleichung (22) zugrunde liegenden Einheiten sind Millimeter Quecksilber für den Druck und Kubikzentimeter für das Volumen). Die numerische Berechnung der rechten Seite von Gleichung (22) gestaltet sich, sobald das Integral bekannt ist, einfach. Das Integral wurde graphisch mit dem Polarplanimeter ausgewertet, was genügende Genauigkeit gibt. Die algebraische Integration führt auf sehr viele Glieder. (Siehe Tabelle 11 und Fig. 5.)

Tabelle 11.

$f(\varrho) = \frac{0{\cdot}166 - \varrho}{1 + 16820\,\varrho^9}$ für verschiedene ϱ.

ϱ	$f(\varrho)$	ϱ	$f(\varrho)$	ϱ	$f(\varrho)$
0·6194	— 0·001997	0.4	— 0·04325	0·2	— 0·03371
0·5882	— 0·002956	0·37	— 0·06402	0·166	— 0
0·528	— 0·006628	0·34	— 0·0861	0·1	+ 0·066
0·4826	— 0·012705	0·3	— 0·1006	0·05	+ 0·116
0·444	— 0·0225	0·25	— 0·07891	0	+ 0·166

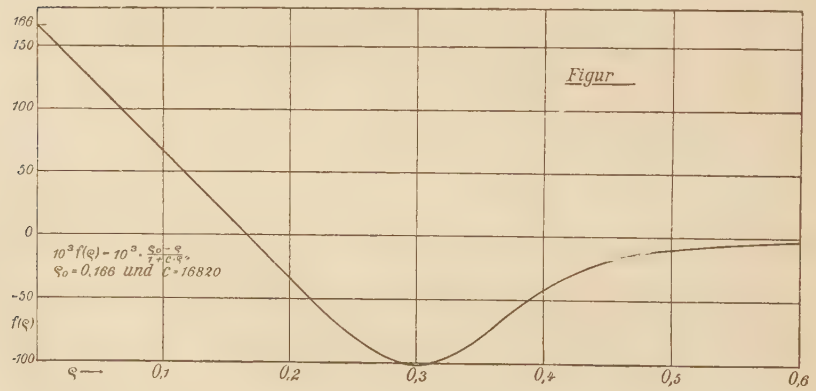


Fig. 5

Im experimentellen Teil hatten wir die Grösse c_p des Dampfes und ihren ungefähren Temperaturkoeffizienten durch kalorimetrische

Messungen bestimmt. Diese können wir mit genügender Genauigkeit gleich c_{p_∞} setzen, wo das Zeichen ∞ sich auf das Volumen bezieht. Daher ist nach der bekannten Beziehung:

$$c_{p_\infty} - c_{v_\infty} = \frac{R}{M}$$

(für Isopentan = 0·02754), auch c_v für unendlich grosses Volumen bekannt. Diese Grösse berechnet sich für die kritische Temperatur 460·8° abs. zu 0·5193. Nun wurde für die kritische Temperatur die spezifische Wärme c_v für verschiedene Volumina berechnet. Es ergibt sich, wie Tabelle 12

Tabelle 12.

c_v berechnet aus Gleichung (22) für verschiedene Volumina; c_{v_∞} berechnet aus dem experimentellen c_p. Die Temperatur ist die kritische.

v	c_v	$c_v - c_{v_\infty}$
2·4	0·5474	0·02809
4·266	0·6102	0·09086
5·492	0·6174	0·0981
6·02	0·6154	0·09719
10	0·5974	0·0781
∞	0·5193	—

zeigt, ein Wachsen der spezifischen Wärme c_v von $v = \infty$ bis $v = 5·492$; bei diesem Volumen erreicht die spezifische Wärme c_v ihren Maximalwert. Von nun an nimmt c_v mit kleiner werdendem Volumen ständig ab. Dieses aus der Gleichung (22) berechnete Verhalten von c_v stimmt qualitativ mit den Beobachtungen von Herrn Dieterici überein, in quantitativer Hinsicht sind aber einige Abweichungen vorhanden. Einmal liegt bei Herrn Dieterici der Maximalwert von c_v näher beim kritischen Volumen, sodann ist dieser Maximalwert grösser (etwa 0·7) als der aus Gleichung (22) berechnete Wert 0·6165. Der Grund dieser Abweichung kann in folgendem zu suchen sein. Erstens geben die einzelnen Bestimmungen von Herrn Dieterici bei der Sättigungskurve keinen so hohen Maximalwert von c_v, die Extrapolation auf die kritische Temperatur gibt vielmehr einen bedeutend niedrigern Wert. Der hohe Wert 0·7 folgt vielmehr aus Hilfsmessungen bei höherer als der kritischen Temperatur, denen aber nach Herrn Diethericis eigener Angabe nur eine Genauigkeit von 10% beiwohnt.

Es kann aber auch die von mir berechnete spezifische Wärme c_{v_∞} für die kritische Temperatur zu klein eingesetzt sein. Denn da für die Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten nur Beobachtungen bei 51·8 und 100·75° (im Mittel) vorlagen, so musste c_p als lineare Tem-

peraturfunktion angenommen werden. Es ist nun sehr leicht möglich, dass der Anstieg der spezifischen Wärme bei höherer Temperatur — die kritische Temperatur liegt bei 187·8° — nicht mehr linear ist, sondern mit wachsender Temperatur stärker ausfällt. Man könnte auch dadurch ein etwas grösseres Maximum für c_v erhalten, dass man k kleiner als 60 wählt, etwa in Übereinstimmung mit dem frühern Wert von Reinganum 48·7 — was ein stärkeres Ansteigen von c_v mit wachsender Dichte gibt. Nur müsste dann m (S. 35) anders als 3 gewählt werden, und es wäre noch zu untersuchen, ob sich dann m so wählen lässt, dass allen übrigen Beobachtungen an Energiegrössen des Isopentans, die viel genauer bestimmt sind als der Maximalwert von c_v, genügt wird[1]). Der Hauptgrund des Unterschiedes liegt wohl darin, dass die Resultate von Dieterici wohl qualitativ, aber nicht ganz quantitativ mit denen nach Young übereinstimmen.

Es ist nun noch aus verschiedenen Gründen die Frage von grossem Interesse, ob und wieviel die spezifische Wärme c_v bei konstantem Volumen für die Flüssigkeit grösser ist als die für den Dampf. Wie wir im experimentellen Teil (S. 28) gesehen haben, erhält man aus den empirischen Werten für diese Differenz den sehr kleinen, schon in die Beobachtungsfehler fallenden Wert $c_{v_\beta} - c_{v_\vartheta} = 0{\cdot}0048$.

Aus unserer Gleichung (20) ergibt sich für 10° aus:

$$\left[c_{v_\beta} - c_{v_\varkappa}\right] . 10^{-3} =$$

$$\frac{4\,T^3}{k'}\left[1216 + 75710\int_0^{\varrho}\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\varrho^9}\,d\varrho\right] . e^{\frac{T^4}{k'}} . 3{\cdot}191 . 10^{-5}, \qquad (22\,a)$$

für diese Differenz 0·03895. Es gibt also auch Gleichung (22a) $c_{v_\beta} > c_{v_\vartheta}$, der Unterschied $c_{v_\beta} - c_{v_\vartheta}$ ist aber grösser als die aus den empirischen Werten erhaltene Differenz. Jedoch fällt letztere in die Grenzen der Beobachtungsfehler. Es dürfte sogar nach vorliegenden Beobachtungen an andern Substanzen die berechnete Differenz richtiger sein als die beobachtete.

Es soll nun noch die Gleichung (19) zur Berechnung der innern Verdampfungswärme benutzt werden. Für die totale innere Ausdehnungswärme erhalten wir:

$$\int_v^{\infty}\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv = \int_0^{\varrho}\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 d\varrho = \int_0^{\varrho} a\,d\varrho\,.$$

[1]) Eine solche Untersuchung ist zurzeit im Gange und scheint nach neuern Resultaten Aussicht auf Erfolg zu haben, und zwar mit $k = 48{\cdot}7$ und $m = 4$.

Setzt man nun für a den Ausdruck (19) ein, so ergibt die Integration:

$$\int_0^{\varrho} a\,d\varrho = a_1\varrho + \left[a_2.\varrho + a_3\int_0^{\varrho}\frac{\varrho_0-\varrho}{1+c\varrho^3}\,d\varrho\right].e^{-\frac{T^4}{k}} \qquad (23)$$

oder mit Zahlenwerten:

$$10^{-3}\int_0^{\varrho} a\,d\varrho = 3372.\varrho + \left[1216\varrho + 75710\int_0^{\varrho}\frac{\varrho_0-\varrho}{1+c\varrho^3}\,d\varrho\right].e^{-\frac{T^4}{k}}. \qquad (23a)$$

Das Integral $\int_0^{\varrho}\frac{\varrho_0-\varrho}{1+c\varrho^3}\,d\varrho$ ist bereits auf S. 40 benutzt (vgl. auch Tabelle 11). Wir berechnen uns nun die totale innere Ausdehnungswärme einmal vom Flüssigkeitsvolumen v_{fl} bis $v=\infty$, sodann vom Dampfvolumen v_ϑ bis $v=\infty$. Subtraktion der beiden Resultate gibt uns dann die Ausdehnungswärme von v_{fl} bis v_ϑ, d. h. die innere Verdampfungswärme. Sie wurde für einige Temperaturen ermittelt (vgl. Tabelle 13) und gibt ganz vorzügliche Übereinstimmung mit der Clausius-Clapeyronschen Formel und daher auch nach dem frühern mit meinem Experiment. Die Zahlen sind noch mit 10^3 zu multiplizieren.

Tabelle 13.

Die innere Ausdehnungswärme des Isopentans von v_{fl} bis v_d.

T	Berechnet aus der Gleichung	Ber. nach *Clausius-Clapeyron*	Abweichung in %
423	1208	1230	$1^4/_5$
373	1730	1781	— 3
343	1991	2008	— 1
293	2352	2361	0·4

Von theoretischem Interesse ist für uns besonders Ausdruck (23), der uns die innere Energie des Isopentans zu berechnen gestattet[1]).

Für die innere Energie gelten nach den in der Einleitung auseinandergesetzten Überlegungen dieselben Bedingungen wie für das Virial der Anziehungskräfte. Gleichung (23) erfüllt nun ganz die in der Einleitung auf Grund der Reinganumschen Theorie gestellten Forderungen. Für sehr hohe Temperaturen geht die rechte Seite für

[1]) Obwohl schon der Ausdruck (12) für den Energieinhalt von Reinganum vorlag, glaubt Schütt nach seinen Erfahrungen an Kohlensäure, es sei überhaupt nicht möglich, einen Ausdruck für diese Grösse aufzustellen. Schütt, Über die innere Energie der Kohlensäure; Dissertation Rostock 1908.

alle Volumina und Temperaturen in $a_1 . \varrho$ über, wird also eine reine, und zwar die van der Waalssche Volumenfunktion. Für grosse Volumina nähert sich bei konstanter Temperatur die rechte Seite von (23), durch ϱ dividiert, ebenfalls einem konstanten Grenzwert, was nach der Theorie schwach komprimierter Gase der Fall sein muss. Für kleine Volumina (grosse Dichten) endlich konvergiert das Integral $\int_0^{\varrho} \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c . \varrho^9}$ nach einem sehr kleinen negativen Grenzwert (0·0047), so dass auch für diesen Fall bei konstanter Temperatur die rechte Seite von (23), durch ϱ dividiert, konstant wird. Dieser Grenzwert ist kleiner als derjenige für sehr grosse Volumina, wie es der Theorie nach der Fall sein muss, da die relativen Verdichtungen im Innern fortfallen. Für sehr tiefe Temperaturen endlich konvergiert $e^{-\frac{T^4}{k'}}$ nach 1, wir erhalten also auch hier endliche Werte für a mit konstanten Grenzwerten für sehr kleine und sehr grosse Volumina.

Betrachten wir das Gesamtergebnis, so ergibt sich, dass in dem Ausdruck (19) für $a = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ eine Formel gewonnen ist, die alle kalorischen Eigenschaften des Isopentans befriedigend innerhalb der Beobachtungsfehler wiedergibt.

IV. Teil.

Aufstellung der Zustandsgleichung für Isopentan.

Um zu einer Zustandsgleichung zu gelangen, können wir im wesentlichen zwei Wege einschlagen. Erstens können wir die im Anfang auseinandergesetzte Hypothese beibehalten, dass der innere Druck durch den Quotient von $\int_v^{\infty} T\left(\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv$ und v gegeben ist. Da wir jedoch aus Gleichung (18):

$$a = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 = \alpha + \left[\beta + \gamma \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c . \varrho^9}\right] e^{-\frac{T^4}{k'}} = F(v, T) \quad (24)$$

den ziemlich umständlichen Ausdruck (23) für das Integral erhalten, so können wir auch versuchen — was zu demselben Weg gehören würde —, den Ausdruck (12) von Reinganum so zu verbessern, dass er mit den Zahlenwerten, zu denen das Integral (23) führt, innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmt. Dieser Weg hat jedenfalls molekulartheoretisches Interesse. Wir können aber auch unmittelbar aus (24) durch Integration zu einer Zustandsgleichung gelangen, wobei

wir nur eine willkürlich bleibende Volumenfunktion noch empirisch bestimmen müssen.

Dieser zweite Weg hat vom Standpunkt der reinen und angewandten Thermodynamik Interesse und wird uns auch indirekt zur Prüfung der oben genannten molekulartheoretischen Vorstellungen dienen. Den zweiten Weg wollen wir daher in dieser Arbeit einschlagen.

Wir schreiben Gleichung (24) in der Form:

$$T\frac{\partial p}{\partial T} - p = \varphi_1 + \varphi_2 \cdot e^{-\frac{T^4}{k'}},$$

wo φ_1 und φ_2 bekannte Volumenfunktionen sind. Diese Gleichung geht durch Multiplikation mit dem integrierenden Faktor $\frac{1}{T}$ über in:

$$d\left(\frac{p}{T}\right) = \left[\frac{\varphi_1}{T^2} + \frac{\varphi_2}{T^2} \cdot e^{-\frac{T^4}{k'}}\right] dT.$$

Die Integration ergibt:

$$\frac{p}{T} = -\frac{\varphi_1}{T} - \varphi_2 \cdot \int_T^\infty \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{T^2} dT + K.$$

K ist in bezug auf die Temperatur T eine Konstante und hängt nur noch vom Volumen ab. Wir schreiben sie in der Form:

$$K = \frac{R}{M} \cdot \varrho\, F(\varrho),$$

wo $\frac{R}{M}$ die Gaskonstante, $\varrho = \frac{1}{v}$ die Dichte bedeutet und $F(\varrho)$ noch zu bestimmen ist. Die Gleichung lautet dann:

$$p = \frac{R}{M} \cdot T \cdot \varrho \cdot F(\varrho) - \varphi_1 - \varphi_2 \cdot T \cdot \int_T^\infty \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{T^2} dT.$$

Um die Funktion $F(\varrho)$, die für sehr grosse Verdünnung in den Wert 1 übergehen muss, empirisch bestimmen zu können, ist zunächst die Kenntnis des Integrals $\int_T^\infty \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{T^2} dT$ notwendig. Dasselbe lässt sich in letzter Linie nur graphisch (oder durch Wägung) auswerten. Erstens können wir den für verschiedene Temperaturen berechneten Integranden in einem rechtwinkligen Koordinatensystem nach $\frac{1}{T}$ auftragen; mecha-

nische Quadratur etwa mit dem Polarplanimeter ergibt dann das Integral für jede gewünschte Temperatur. Zweitens erhält man durch partielle Integration:

$$\int_T^\infty \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{T^2} dT = \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{T} - 4b \cdot \int_T^\infty T^2 e^{-\frac{T^4}{k'}} dT,$$

wo das Integral $\int_T^\infty T^2 e^{-\frac{T^4}{k'}} dT$ wiederum polarplanimetrisch auszumessen ist, ein exakt zu bestimmender Teil jedoch schon abgespalten ist. Man kann nun drittens dieses Integral noch weiter durch partielle Integration zerlegen und erhält, indem man noch b für $\frac{1}{k'}$ schreibt:

$$\int_T^\infty T^2 e^{-bT^4} dT = \frac{1}{2\sqrt{b}} \left[T \int_{x=\sqrt{b}\cdot T^2}^{\infty} e^{-x^2} dx + \int_T^\infty dT \int_{x=\sqrt{b}\cdot T^2}^{\infty} e^{-x^2} dx \right].$$

x hat hier den Wert $\sqrt{b} \cdot T^2$. Das Integral $\int_T^\infty e^{-bT^4} \cdot T^2 dT$ ist hiermit auf das Wahrscheinlichkeitsintegral $\int_x^\infty e^{-x^2} dx$ zurückgeführt, für das ausführliche Tabellen existieren[1]). Das letzte Glied $\int_T^\infty dT \cdot \left[\int_x^\infty e^{-x^2} dx \right]$ ist wieder polarplanimetrisch auszuwerten. Durch diese verschiedenen Arten der Integralauswertung haben wir ein Mittel zur Schätzung der Ungenauigkeit, die durch die graphische Integration verursacht wird.

Es ist jetzt nur noch die Volumenfunktion $F(\varrho)$ empirisch zu bestimmen. Da diese von der Temperatur völlig unabhängig ist, so ist es gleichgültig, von welcher Temperatur wir ausgehen. Geht man von der kritischen Temperatur aus, so ist die grösste Dichte, für die man $F(\varrho)$ noch berechnen kann, $\varrho = 0{\cdot}4$; da aber die Kenntnis von $F(\varrho)$ auch bei grössern Dichten notwendig ist, so wurde $F(\varrho)$ nur bis $\varrho = 0{\cdot}4$ aus den Daten der kritischen Isotherme und für die grössern Dichten aus den spezifischen Volumina bei tiefern Temperaturen bis 293·08° entlang der Sättigungskurve berechnet. Die erhaltenen Werte von $F(\varrho)$ wurden in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingezeichnet und ergaben eine regelmässige, glatte Kurve mit vollständigem glatten Anschluss

[1]) In dieser Arbeit wurde benutzt: A. Markoff, Table des Valeurs de l'Intégrable $\int_x^\infty e^{-t^2} dt$. St. Pétersbourg 1888.

des isothermen Teils (siehe Fig. 6) an den übrigen. Dieser glatte Verlauf ist ein Zeichen, dass wir die Temperaturabhängigkeit in der richtigen Weise in Rücksicht gezogen haben.

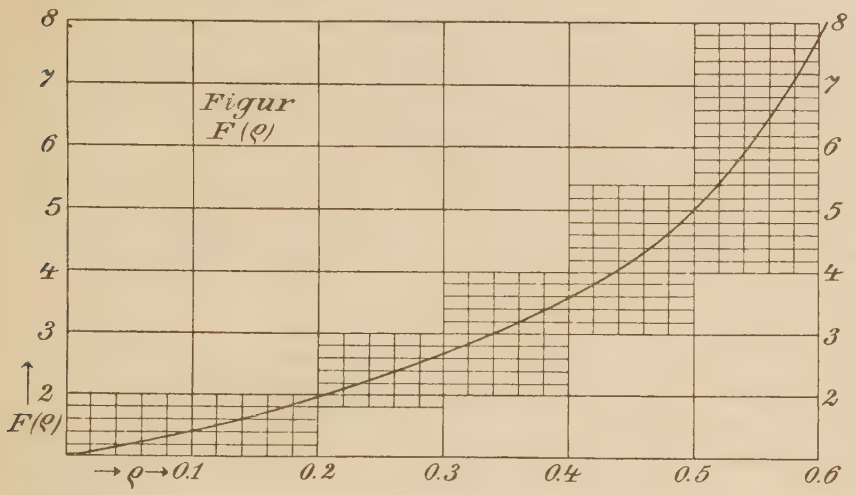


Fig. 6.

In Tabelle 15 finden sich die für eine Anzahl ϱ berechneten Grössen $F(\varrho)$, und zwar enthält Reihe 2 die mit Hilfe des Integrals $\int_T^\infty T^2 e^{-bT^4} dT$ berechneten Werte, während zur Berechnung der Werte in Reihe 3 das Wahrscheinlichkeitsintegral benutzt wurde. Man ersieht daraus, dass der Fehler, der durch die graphische Integration entsteht, auf die Funktion $F(\varrho)$ einen sehr kleinen Einfluss ausübt.

Tabelle 14 zeigt uns nun einige mit Hilfe der empirischen $F(\varrho)$-Werte, die entweder aus der Kurve Fig. 6 oder aus Reihe 2, bzw. 3 der Tabelle 15 entnommen werden können, berechnete Drucke. Es ergibt sich hieraus eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. Die Einheiten sind Millimeter Quecksilber und Kubikzentimeter.

Tabelle 14.

v ccm	2·5		2·7		3·33		4		5		10		20	
T	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
453	31680	32060									20810	20950	14340	14400
460·8	40580	40560	31240	31270	25300	25245	25040	25020	24937	24990	22044	22040	14842	14857
473	54804	54560			32028	32047			28802	29060	23741	23760	15568	15550
503							43190	43280	38779	38850	27739	27750	17234	17250
523	52245	52360							45637	45440	30307	30140	18302	18300

Es ist nun noch nötig, die Funktion $F(\varrho)$ durch einen möglichst einfachen Ausdruck so darzustellen, dass sie entlang der ganzen Kurve

mit genügender Genauigkeit wiedergegeben wird. Nach mehrfachen Versuchen erwies sich am geeignetsten ein Ausdruck von der Form:

$$F(\varrho) = \frac{1 + a \cdot \varrho^n}{1 + b \cdot \varrho^m},$$

wo a, b, m und n geeignet zu bestimmende Konstanten sind. Die numerische Darstellung der Volumenfunktion lautet:

$$F(\varrho) = \frac{1 + 6{\cdot}631 \cdot \varrho^{1{\cdot}2}}{1 - 2{\cdot}113 \cdot \varrho^{3{\cdot}2}}. \tag{25a}$$

Die aus dieser Gleichung berechneten Werte von $F(\varrho)$ zeigt Reihe 4 von Tabelle 15. Die Abweichung dieser Werte von denen in Reihe 3

Tabelle 15.

Die Funktion $F(\varrho)$: Reihe 2 und 3 aus der Zustandsgleichung berechnet, Reihe 4 dargestellt als $\frac{1 + 6{\cdot}631\,\varrho^{1{\cdot}2}}{1 - 2{\cdot}113 \cdot \varrho^{3{\cdot}2}}$.

1 ϱ	2	3	4	Abweichung zwischen 3 und 4 in %
0·61955	8·7095	8·7121	8·712	0
0·588	7·374		7·344	$-\frac{3}{7}$
0·528	5·6216	5·6228	5·619	$-\frac{1}{14}$
0·4444	4·160		4·160	0
0·4	3·611	3·6088	3·615	$+\frac{1}{6}$
0·37	3·304		3·299	$-\frac{1}{6}$
0·3333	2·964	2·9557	2·959	$+\frac{1}{7}$
0·3	2·692	2·6843	2·684	0
0·25	2·331	2·3258	2·319	$-\frac{1}{4}$
0·2	1·997	1·9921	1·986	$-\frac{3}{10}$
0·125		1·5498	1·5465	$-\frac{1}{5}$
0·1	1·416	1·41835	1·421	$+\frac{3}{14}$
0·05	1·182	1·1843	1·1825	$-\frac{1}{6}$
0·02			1·0606	
0	1	1	1	0

übersteigt nicht $\frac{3}{10}$ % und ist in den meisten Fällen viel geringer. Aus Reihe 2 und 3 dieser Tabelle kann die Funktion $F(\varrho)$ für nicht angegebene Dichten ϱ durch Interpolation ermittelt werden.

Jetzt kann die Zustandsgleichung für Isopentan direkt hingeschrieben werden. Sie lautet:

$$p + 3372{\cdot}10^3 \cdot \varrho^2 + \left[1216{\cdot}10^3 + 75710{\cdot}10^3 \frac{0{\cdot}166 - \varrho}{1 + c \cdot \varrho^3}\right] \varrho^2 T \int_T^\infty \frac{e^{-bT^4}}{T^2}\, dT = \frac{R}{M}\, T \cdot \varrho \frac{1 + 6{\cdot}631 \cdot \varrho^{1{\cdot}2}}{1 - 2{\cdot}113 \cdot \varrho^{3{\cdot}2}}, \tag{25}$$

oder die Konstanten durch Buchstaben ersetzt:

$$p + \alpha \cdot \varrho^2 + \left[\beta + \gamma \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \cdot \varrho^9}\right] \varrho^2 T \int_T^\infty \frac{e^{-bT^4}}{T^2} dT = \frac{R}{M} \cdot T \varrho \frac{1 + \delta \cdot \varrho^{1\cdot 2}}{1 + \varepsilon \cdot \varrho^{3\cdot 2}}. \quad (26)$$

Schreiben wir noch $\frac{1}{v}$ statt ϱ, so ergibt dies:

$$p + \frac{\alpha}{v^2} + \left[\beta + \gamma \frac{v^8 (v - v_0)}{v_0 (v^9 + c)}\right] \cdot \frac{T}{v^2} \int_T^\infty \frac{e^{-bT^4}}{T^2} dT = \frac{R}{M} \cdot T \cdot v \cdot \frac{v^{1\cdot 2} + \delta}{v^{3\cdot 2} - \varepsilon}. \quad (27)$$

Die Konstanten haben folgende Werte: $\alpha = 3372 \cdot 10^3$, $\beta = 1216 \cdot 10^3$, $\gamma = 75710 \cdot 10^3$, $\delta = 6 \cdot 631$, $\varepsilon = 2 \cdot 113$, $v_0 = \frac{1}{\varrho_0} = \frac{1}{0 \cdot 166} = 6 \cdot 02$, $c = 16820$. R ist die allgemeine Gaskonstante, und zwar ist $\frac{R}{M} = 865 \cdot 43$.

Wenn für die obige Zustandsgleichung das Gesetz der korrespondierenden Zustände gelten soll, so darf sie nur drei unabhängige Konstanten enthalten. Es ist nun nicht schwierig, die Gleichung so umzuformen, dass sie ausser generellen für alle Substanzen gleichen Konstanten nur drei voneinander unabhängige Konstanten enthält. Da jedoch nicht bloss die anormalen, sondern auch schon die normalen Stoffe systematische Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände zeigen, so soll von einer solchen Umformung abgesehen werden. Man kann jedoch, wie Reinganum gezeigt hat, die Zahl der unabhängigen Konstanten in beliebiger Weise vermindern.

Dass die Zustandsgleichung (25) die Energiegrössen des Isopentans befriedigend wiedergibt, braucht nicht mehr dargetan zu werden; denn die Zustandsgleichung wurde ja durch Integration einer Beziehung, welche die Energiegrössen darstellt, erhalten und lässt sich daher leicht wieder umkehren. Zur weitern Prüfung sollen nun aus (25) die Drucke p für verschiedene Isothermen berechnet und mit den Youngschen Werten verglichen werden. Die Genauigkeit dieser Berechnung hängt für die kritische Isotherme lediglich von dem Fehler ab, der bei der Darstellung (25a) von $F(\varrho)$ begangen wurde, da Tabelle 14 zeigt, dass bei den empirischen $F(\varrho)$ die Übereinstimmung eine beinahe vollkommene ist. Die Berechnung ergibt nun für Volumina grösser als $v = 2 \cdot 4$, wie Tabelle 16 zeigt, ebenfalls eine Genauigkeit in der Grenze der Beobachtungsfehler. Die Abweichungen sind nicht grösser als $2^1/_2\,\%$, bei grössern Volumina sogar viel kleiner und weniger als $1\,\%$. Nicht so genau lassen sich selbstverständlich die Drucke bei kleinen Volumina und tiefen Temperaturen darstellen. Hier rufen Fehler von $^1/_{10}\,\%$ in der

Tabelle 16.

p-Werte aus der Zustandsgleichung (kritisches Volumen 4·266; kritische Temp. 460·8 . Die Einheiten sind Millimeter Quecksilber und Kubikzentimeter.

$v \rightarrow$	2·5		3·3		4		5	
$T \downarrow$	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
453	32150	32060	—	—	—	—	—	—
460·8	41530	40560	25240	25245	24310	25020	24587	24920
473	55840	54560	32028	32047	29830	30140	28400	29060
503	—	—	—	—	43190	43280	38460	38850
523	—	—	—	—	52246	52360	45440	45190

$v \rightarrow$	10		20		50	
$T \downarrow$	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
453	21080	20950	14400	14405		
460·8	22146	22040	14827	14862	7050	7064
473	23850	23760	15532	15550	7284	7290
503	27860	27750	17200	17250		
523	30140	30026	18300	18262	8258	8258

Darstellung von $F(\varrho)$ bei der Berechnung der Drucke Ungenauigkeiten von etwa 12% hervor. Dies rührt hauptsächlich daher, dass auch unsere Gleichung, wie die van der Waalssche, additiv neben dem Druck sehr grosse Glieder enthält, die man als „innere Drucke" deuten kann. So beträgt das zweite Glied in (25) für $\varrho = 0{\cdot}6$ schon ca. 1600 Atm. Es erfordert daher eine ganz erhebliche prozentuelle Genauigkeit, wenn man den danebenstehenden Druck p, falls er von der Grössenordnung einer Atmosphäre ist, noch richtig berechnen will. Zur Berechnung von sehr kleinen Drucken wird man genauer die Funktion $F(\varrho)$ durch Interpolation aus einer Tabelle wie die Nr. 15, Reihe 2 oder 3, berechnen, die jedoch nach kleinern Intervallen fortschreitet, oder man müsste $F(\varrho)$ durch eine mehrkonstantige Formel darstellen. Für diejenigen Werte von $F(\varrho)$, die sich aus der algebraischen Darstellung vollkommen genau ergeben, lassen sich natürlich auch, vorausgesetzt, dass die graphische Integration der Temperaturfunktion ganz genau ist, die p-Werte für kleine Volumina mit genügender Genauigkeit berechnen.

Es sollen nun noch einige theoretische Folgerungen der Zustandsgleichung (25)—(27) betrachtet werden. Zunächst nimmt für sehr hohe Temperaturen die linke Seite der Gleichung die Form $p + \frac{\alpha}{v^2}$ an, wo α eine Konstante ist. Dieses Verhalten stimmt mit der Forderung der kinetischen Theorie überein, nach der mit steigender Temperatur die Verteilung im Innern einer Substanz und daher auch das Virial der

Anziehungskräfte sich dem Wert nähert, der bei gegenseitiger Kompensation der Kräfte gelten würde; dieser Wert aber ist durch die van der Waalssche Theorie gegeben. Für grosse Dichten und tiefe Temperaturen, für die ja auch eine erhöhte Kompensation der Kräfte im Innern eintritt, nähert sich unsere Gleichung ebenfalls einem konstanten Grenzwert, da der Ausdruck $\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \cdot \varrho^9}$ dann eine sehr kleine Grösse wird, und das Integral $T \cdot \int_T^\infty \frac{e^{-bT^4}}{T^2} dT$ nach 1 konvergiert. Schliesslich nimmt auch für grosse Volumina die linke Seite einen konstanten Wert an, da in diesem Falle sich der Bruch $\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \cdot \varrho^9}$ dem konstanten Werte ϱ_0 nähert. Es treten also auch in allen diesen Grenzfällen nirgends Glieder auf, die unendlich gross werden, was von grosser praktischer Bedeutung ist und vermuten lässt, dass sich die Form unserer Gleichung auch auf sehr tiefe Temperatur übertragen lassen wird.

Von grossem theoretischen Interesse ist noch die Frage, ob unsere Funktion $F(\varrho)$ wenigstens bis zu einem gewissen Grade mit der theoretisch ermittelten Funktion (5) auf Seite 7 übereinstimmt. Dies muss der Fall sein, da sie in Gleichung (25) für sehr hohe Temperaturen die einzige „Volumenfunktion“ ist. Allerdings ist zu bemerken, dass diese Anwendung auf sehr hohe Temperaturen eine weitgehende Extrapolation dieser Gleichung bedeutet. Trotzdem ist in der Form eine überraschende Übereinstimmung vorhanden. Bricht man in der Reihe für $F(\varrho)$ die Entwicklung nach dem quadratischen Gliede ab, und berechnet sich b für das Volumen $v = 5$, so erhält man die Darstellung $1 + \frac{3 \cdot 445}{v} + \frac{5}{8} \cdot \frac{3 \cdot 445^2}{v^2}$. Diese Reihe gibt nun die Funktion $F(\varrho)$ für $v = 2 \cdot 5$ und alle grössern Volumina mit sehr grosser Genauigkeit wieder; die Abweichungen sind zum Teil viel kleiner als 1%. Jedoch gilt diese gute Darstellung nicht mehr für die kleinsten Volumina bis $v = 1 \cdot 6$ ccm. Hier fällt $F(\varrho)$ zu klein aus. Berücksichtigt man nun nur noch das nächste Glied der Reihenentwicklung $0 \cdot 2869 \cdot \frac{b^3}{v^3}$, so ergeben sich zwar ziemlich gute Übereinstimmungen für die kleinsten und grössten Volumina, zwischen $v = 2 \cdot 5$ bis $v = 4$ findet sich jedoch eine systematische Abweichung von 5 bis 10%. Man wird daher zur vollkommen genauen Darstellung der $F(\varrho)$-Funktion versuchen müssen, noch weitere Glieder der Reihenentwicklung zu berechnen. Was aber die Grösse des hieraus folgenden b-Wertes anbetrifft, so bedarf diese Frage noch näherer Diskussion.

V. Teil.

Gültigkeit des Ausdrucks $a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2$ für andere Substanzen.

Zum Schluss soll noch kurz gezeigt werden, dass der Ausdruck, aus dem durch Integration die Zustandsgleichung für Isopentan gewonnen wurde, auch für andere Substanzen Gültigkeit hat. Derselbe hatte für eine Isotherme die Form (vgl. S. 32 ff.):

$$-\frac{\partial U}{\partial \varrho} = a = \left(T\frac{dp}{dT} - p\right)v^2 = a_1 + b_1\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\,.\,\varrho^n}.$$

Nun hat Reinganum[1]) den Wert a nach den Beobachtungen von Ramsay und Young sowie Amagat für Äthyläther, Kohlensäure und Äthylen berechnet. An diesen Werten, die graphisch aufgezeichnet und ausgeglichen wurden, soll nun geprüft werden, ob sich der Ausdruck a auch für diese Substanzen in der obigen Form befriedigend darstellen lässt. Zu diesem Zwecke wurden die Werte in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingezeichnet; sie ergaben der a-Kurve des Isopentans ganz analoge Kurven. Das Minimum konnte aus der Kurve hinreichend genau bestimmt werden. Der Wert für $\varrho = \varrho_0$ wurde ungefähr in demselben Verhältnis zu $\varrho_{\text{Min.}}$ gewählt wie bei Isopentan. Es ergaben sich für alle drei Substanzen recht gute Darstellungen (vgl. die Tabellen 17 bis 19), und zwar:

Für Äthylen:

$$a = 1016 + 1{\cdot}898\,\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\,.\,\varrho^8}; \quad c = 0{\cdot}0_{19}2945;$$

$$\varrho_{\text{Min.}} = 240; \quad \varrho_0 = 150{\cdot}7;$$

für Äther:

$$a = 2980 + 9427\,\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\,.\,\varrho^8}; \quad c = 5950;$$

$$\varrho_{\text{Min.}} = 0{\cdot}333; \quad \varrho_0 = 0{\cdot}2092;$$

für Kohlensäure[2]):

$$a = 880 + 2{\cdot}45\,\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\,.\,\varrho^8}; \quad c = 0{\cdot}0_{19}1905;$$

$$\varrho_{\text{Min.}} = 312; \quad \varrho_0 = 196.$$

[1]) Ann. d. Phys. [4] 18, 1010 u. 1011 (1905).

[2]) Für Kohlensäure gilt auch nachfolgende Darstellung:

$$a = 900 - 2{\cdot}43\,\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\,.\,\varrho^9}; \quad c = 0{\cdot}0_{22}4654;$$

$$\varrho_{\text{Min.}} = 316{\cdot}4; \quad \varrho_0 = 190.$$

Siehe Tabelle 19, 5. bis 8. Reihe. Die beobachteten Werte wurden hier ausge-

Es ist somit eine sehr gute Übereinstimmung vorhanden und daher auch wahrscheinlich, dass sich auch für diese Stoffe thermodynamische Zustandsgleichungen finden lassen, die dieselbe Form wie diejenige für Isopentan haben.

Tabelle 17.

$10^5 . a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 . 10^5$ bei konstanter Temperatur für Äthylen.

Das Volumen ist in Bruchteilen des Volumens bei 0° und Atmosphärendruck, der Druck in Atmosphären gemessen.

ϱ	berechnet	beobachtet	Differenz in %
350	966	970	$-\frac{4}{9}$
300	919	940	-2
$240_{\text{Min.}}$	888	888	0
200	913	920	$\frac{7}{9}$
100	1112	1112	0
0	1302	[1302]	—

Tabelle 18.

$a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ bei konstanter Temperatur für Äther.

Das Volumen ist in Kubikzentimeter pro Gramm, der Druck in Millimeter Quecksilber gemessen.

ϱ	berechnet	beobachtet	Differenz in %
0·4	2420	2487	$2\frac{1}{2}$
0·333	2366	2366	0
0·25	2628	2656	1
0·1	4008	4000	$\frac{1}{5}$
0	4950	(4950)	—

Tabelle 19.

$a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 . 10^5$ bei konstanter Temperatur für Kohlensäure.

Die Einheiten sind dieselben wie in Tabelle 17.

ϱ	ber.	beob.	Differenz in %	ϱ	ber.	beob.	Differenz in %
—	—	—	—	500	891	896	—
400	843	820	$+2\frac{1}{2}$	400	860	840	$2\frac{1}{2}$
312	776	776	0	316·4	776	776	0
250	778	800	$-2\frac{1}{2}$	250	777	790	2
150	992	968	$+2\frac{1}{2}$	150	997	990	$\frac{7}{9}$
100	1115	1110	$+\frac{1}{2}$	100	1119	1110	$\frac{9}{11}$
0	1360	[1362]	—	0	1362	[1362]	—

glichenen Kurven entnommen. Auch für Äthylen und Äther erhält man gute Darstellungen mit $n = 9$, also wie bei Isopentan. Wie schon erwähnt, muss die nähere Wahl in Rücksicht auf die Temperaturkoeffizienten erfolgen, worauf aber bei obigen Substanzen noch nicht eingegangen ist.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die von uns gefundene Form für $\frac{\delta c_v}{\delta \varrho}$ erkennen lässt, dass unsere Zustandsgleichung zu dem Spezialfall II der beiden Typen von Zustandsgleichungen gehört, die Herr A. Wassmuth[1]) in einer interessanten Abhandlung aufgestellt hat. Es ist nämlich $\frac{\delta c_v}{\delta v}$ das Produkt einer reinen Volumen- mit einer reinen Temperaturfunktion.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Überblick über die Theorie der Zustandsgleichung von Herrn Reinganum gegeben, wie er sie namentlich in seiner Dissertation auseinandergesetzt hat, und auf die Punkte hingewiesen, wo eine weitere Vervollständigung einsetzen kann.

2. Es wurden an Isopentan Verdampfungswärme, spez. Wärme des Dampfes bei zwei verschiedenen Temperaturen und spez. Wärme im flüssigen Zustand gemessen.

3. Es wurde für den Energieinhalt von Isopentan eine Gleichung aufgestellt, aus der sämtliche kalorischen Daten dieser Substanz, sei es, dass sie direkt bestimmt sind oder sich aus den von S. Young gegebenen Isothermen thermodynamisch ableiten lassen, befriedigend wiedergegeben werden.

4. Es wurde aus dem genannten Energieausdruck durch Integration die Zustandsgleichung von Isopentan gewonnen und die dabei auftretende Volumenfunktion empirisch bestimmt. Energieausdruck wie Zustandsgleichung schliesslich haben Formen, wie sie von der Theorie von Reinganum vorausgesehen werden.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. M. Reinganum, ausgeführt. Für das vielfache Interesse und die Förderung, die er im Laufe der Untersuchung jederzeit mir zuteil werden liess, sei es mir gestattet, ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[1]) A. Wassmuth, Über den Zusammenhang zwischen der gewöhnlichen und der kanonischen Form der Zustandsgleichung. Ann. d. Phys. [4] **30**, 381 (1909).

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. B., den 1. März 1910.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.